# THÈSE

*PRESENTEE*
*A L'UNIVERSITE DE PARIS VI*
*POUR OBTENIR*
*LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR*
*PAR*

**Jacques DENIS**

*Sujet de la thèse :*

## RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE DE DIVERS POLYMERES METHACRYLIQUES ET LES PROPRIETES DE LEURS SOLUTIONS DANS LES HUILES LUBRIFIANTES

19 JUIN 1973

*MM. les Professeurs G. CHAMPETIER* — *Président*
*P. SIGWALT*, *F. DAWANS* — *Examinateurs*

# THÈSE

*PRESENTEE*
*A L'UNIVERSITE DE PARIS VI*
*POUR OBTENIR*
*LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR*
*PAR*

**Jacques DENIS**

*Sujet de la thèse :*

## RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE DE DIVERS POLYMERES METHACRYLIQUES ET LES PROPRIETES DE LEURS SOLUTIONS DANS LES HUILES LUBRIFIANTES

*MM. les Professeurs G. CHAMPETIER* — *Président*
*P. SIGWALT*, *F. DAWANS* — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER qui a bien voulu présider ce jury, ainsi que Monsieur le Professeur P.SIGWALT pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse, et à Monsieur DAWANS, Maître de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce travail et l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

J'exprime ma reconnaissance à :

M. NAVARRE, Président de l'Institut Français du Pétrole,

et Monsieur BALACEANU, Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole,

qui ont bien voulu autoriser la préparation de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur PARC, Maître de Recherche à l'Institut Français du Pétrole pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Que Monsieur ARLIE, chargé de Recherches à l'Institut Français du Pétrole veuille trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour les nombreuses discussions au cours desquelles il m'a fait profiter de sa compétence et de son expérience pour l'interprétation des résultats.

Je remercie enfin tous les ingénieurs et techniciens des Départements de Physico-chimie des Lubrifiants, de Matériaux Pétroliers, de Physique Analytique et de Mécanique des Roches, pour l'aide efficace et sympathique qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0026

# S O M M A I R E


Pages

INTRODUCTION

I - MOTIVATION DE L'ETUDE 1

A - Historique 1

B - Bibliographie 2

C - Orientation de l'étude 7

II - CARACTERISATION DES POLYMERES UTILISES 9

A - Analyses et synthèses 9

B - Chromatographie de partage en phase liquide 17

III - RELATIONS PROPRIETES-STRUCTURES 23

A - Compatibilité entre les bases d'huiles et les polymères additifs de viscosité 23

B - Stabilité thermique 24

C - Résistance aux contraintes mécaniques 24

D - Effet Weissenberg 38

E - Pouvoir épaississant des polyméthacrylates dans les huiles 47

CONCLUSION 82

# INTRODUCTION

Les polymères ont été introduits dans les huiles lubrifiantes pour en améliorer les caractéristiques de viscosité en fonction de la température, et ainsi les rendre plus aptes à assurer une bonne lubrification aux températures extrêmes d'utilisation.

Ces polymères oléosolubles ont été choisis parmi les polyoléfines, polystyrolènes et polymères d'esters acryliques. La croissance de leur marché a été plus rapide que celle des autres types d'additifs pour huiles, et continue de progresser, en raison du succès qu'ont connu les huiles multigrades de plus en plus visqueuses à haute température. Cette évolution est liée à l'accroissement de la sévérité des moteurs et au développement du réseau d'autoroutes, qui contribuent à élever le niveau thermique des moteurs.

Des éléments récents ont remis en question les conceptions qui présidaient à l'élaboration de ces additifs : premièrement les critiques relatives à leur dégradation sous les contraintes mécaniques qui se traduit par une diminution de leur efficacité ; deuxièmement l'apparition d'huiles raffinées par un nouveau procédé à l'hydrogène, de haut indice de viscosité qui permettent de formuler des huiles multigrades avec une proportion moindre d'additif de viscosité, donc de caractéristiques viscosimétriques plus stables.

Il s'ensuit qu'après un engouement des industriels pour ce type d'additifs, nous assistons actuellement à des controverses non seulement sur les avantages et les inconvénients des différents types de polymères proposés comme additifs de viscosité, mais aussi sur l'opportunité de l'incorporation de ces produits dans les huiles pour moteurs.

Il nous a donc paru utile de tenter d'analyser les différents aspects de l'action des polymères dans les huiles et d'établir des relations entre les propriétés les plus importantes de ces additifs et leurs structures, notamment celles des polyméthacrylates. Nous avons choisi de faire porter notre étude principalement sur cette famille de polymères en raison de son importance économique actuelle et de la diversité des structures qu'elle présente. Quelques polymères oléfiniques pourront être cités à titre de comparaison.

# I - MOTIVATION DE L'ETUDE

## A - Historique

Les additifs de viscosité sont des polymères amorphes qui ont pour rôle principal d'améliorer les caractéristiques de viscosité des huiles en fonction de la température, c'est à dire d'augmenter l'indice de viscosité qui, pour les huiles minérales raffinées par solvant est généralement limité à 100 d'après la définition de DEAN et DAVIS (1). Or plus l'indice de viscosité d'une huile est élevé, plus elle est fluide aux basses températures et plus elle est visqueuse aux températures élevées.

L'incorporation de certains polymères aux huiles pour moteurs vers les années 1950 correspond donc à l'apparition des huiles dites multigrades, satisfaisant à certaines exigences de viscosité à la fois à basse et à haute température (les températures de référence sont -17,8°C et 98,9°C).

Les premiers types de polymères utilisés dans ce but sont les polyisobutylènes, les polyalcoylstyrolènes, les polyméthacrylates et polyacrylates, qui ont été développés dès avant la guerre, et ont eu leurs premières applications dans les fluides hydrauliques de l'Armée américaine(2). Leur utilisation dans les huiles pour moteurs a connu une augmentation très rapide aux Etats-Unis et en Europe, surtout à partir de 1960 ; le marché annuel français de ces additifs n'était encore que de 2.600 tonnes, alors qu'en 1970 il était de 26 000 tonnes. Cet important débouché explique la parution dans cette même décade d'un très grand nombre de brevets relatifs à des polymères utilisables comme additifs de viscosité : fumarates, maléates, itaconates et autres esters vinyliques, copolymères d'esters vinyliques et de vinylpyridine ou vinylpyrrolidone comonomères qui confèrent à cet additif une fonction supplémentaire dispersante vis-à-vis des divers produits de pollution véhiculés par l'huile dans les moteurs. Divers copolymères oléfiniques ont également été proposés comme additifs de viscosité: éthylène-propylène, butadiène-styrolène....

Mais ces divers types de polymères n'ont pas tous été industrialisés. Les polyisobutylènes et surtout les polyméthacrylates ont été et sont encore les plus utilisés. Des copolymères éthylène-propylène et butadiène-styrène tentent également de s'implanter depuis quelques années.

B - Bibliographie

Les additifs de viscosité ont déjà fait l'objet de nombreuses études fondamentales et pratiques en raison de leurs caractéristiques propres en tant que polymères et des divers aspects de leur comportement dans les huiles lubrifiantes. Nous pouvons classer leurs diverses propriétés de la façon suivante :

- degré de compatibilité avec les huiles entre les températures extrêmes d'utilisation

- pouvoir épaississant et sélectivité du pouvoir épaississant en fonction de la température

- résistance aux contraintes mécaniques, notamment les taux de cisaillement élevés

- résistance thermique éventuellement en présence d'oxygène

- aptitude à la réduction des frottements et de l'usure

- effet d'abaissement de la température de congélation

- effet détergent-dispersant

1 - La compatibilité des polymères avec les huiles doit être suffisante pour éviter la démixion entre les températures minimales et maximales d'utilisation soit entre -25°C et + 150°C. Du fait des différences de nature chimique, la compatibilité des polyméthacrylates d'alcoyles dans les huiles hydrocarbonées est fonction de leur teneur en groupements hydrocarbonés et de la constitution de l'huile. Quelques difficultés ont été constatées notamment lorsque sont apparues récemment les nouvelles bases d'huile obtenues par raffinage catalytique à l'hydrogène, et qui présentent un caractère paraffinique prononcé.

2 - Le pouvoir épaississant des additifs doit être tel que la relation viscosité-température soit améliorée, c'est à dire que la viscosité de la solution conserve une valeur aussi proche que possible de celle de l'huile de base, à basse température et au contraire une valeur très élevée à haute température. Il importe donc que l'effet épaississant soit sélectif. C'est par cette propriété que les polymères confèrent aux huiles pour moteurs un indice de viscosité élevé, dont l'intérêt a été montré sous plusieurs aspects par les fabricants ou utilisateurs d'huiles (2,3,4,5,6) : facilité des démarrages à basse température, économie de carburant en fonctionnement à bas régime.

A l'opposé des études très empiriques et pratiques, le comportement viscosimétrique des polymères en solution a fait l'objet de travaux très théoriques dont le propos semble assez éloigné de l'application aux lubrifiants : CHINAI et ses collaborateurs (7,8) ont publié une série d'articles sur les propriétés physico-chimiques des polyméthacrylates d'alcoyles (de méthyle à lauryle) en solvant idéal et non idéal. KUWAHARA (9) montre l'influence des affinités entre polymère et solvant, sur le pouvoir épaississant et la sélectivité : par exemple la viscosité intrinsèque d'un polyisobutylène à 20°C est de l'ordre de 0,3 dl/g dans le benzène, et 0,45 dl/g dans le xylène. Plus directement en rapport avec les lubrifiants, il faut citer l'étude fondamentale de MOTTUS et FIELDS (10) qui étudient l'influence de la géométrie moléculaire des polyméthacrylates sur la sélectivité du pouvoir épaississant en fonction de la température. Ils arrivent à la conclusion que les polymères syndiotactiques sont plus favorables que les polymères isotactiques et ils montrent que les propriétés des polymères atactiques se rapprochent de celles des polymères syndiotactiques. Mais il apparaît très peu d'études dont les points de vue fondamental et pratique soient liés.

Mentionnons certaines publications dont les auteurs insistent sur le lien entre la sélectivité du pouvoir épaississant et la solubilité du polymère dans l'huile (11,12,13,14). Ils comparent l'efficacité dans l'huile minérale de plusieurs types de polymères, en particulier les polyisobutylènes et les polyméthacrylates. Le polyisobutylène est plus épaississant à basse température qu'à température élevée, tandis que le polyméthacrylate se comporte de la façon opposée ; ce dernier présente donc une bonne sélectivité qui peut être modifiée suivant la longueur des chaînes hydrocarbonées des groupements esters. En effet dans le cas des polyméthacrylates, les interactions solvant-soluté sont médiocres et elles s'améliorent lorsque la température s'élève, ce qui tend à augmenter la viscosité. Dans le cas des polyisobutylènes, l'explication de la décroissance de la viscosité avec la température n'apparaît pas.

L'influence très grande de la nature du milieu huile sur la sélectivité du pouvoir épaississant en fonction de la température a été mise en évidence aussi par CHERVOVA et VELIKOVSKIJ (15) qui ont fait des mesures viscosimétriques sur des solutions de polyisobutylène et de polyméthacrylate dans des coupes chromatographiques d'aromaticité variable.

3 - La dégradation des polymères provoquée par les tensions de cisaillement a été beaucoup plus étudiée que la sélectivité du pouvoir épaississant, car elle peut conduire à une modification très sensible et très rapide des caractéristiques viscosimétriques des huiles. En effet dans le cas des huiles contenant des polymères,la relation de Newton n'est plus vérifiée ; nous avons des fluides pseudo-plastiques : la tension de cisaillement n'est pas proportionnelle à la vitesse de déformation ; la viscosité qui est le coefficient de proportionnalité entre ces deux valeurs diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. Ce phénomène est habituellement interprété par une orientation des molécules parallèlement au sens de l'écoulement et un déroulement des chaînes macromoléculaires. Mais il est réversible et la viscosité reprend sa valeur dès que cesse la contrainte. En outre sous l'influence de contraintes prolongées ou répétées, il peut se produire une coupure des chaînes moléculaires, la chute de viscosité indépendante de la pseudo-plasticité est alors permanente ; et dans les moteurs les deux phénomènes ont lieu. Cette instabilité des caractéristiques viscosimétriques a suscité maintes critiques à l'égard des huiles contenant des polymères (16,17,18,19,20,21). Mais DIPERNA (20) montre que les masses moléculaires des polyméthacrylates peuvent être ajustées de façon à ne donner lieu qu'à une chute de viscosité pratiquement négligeable.

Pour faciliter l'étude de ces phénomènes, plusieurs appareils de laboratoire ont été mis au point ; les plus répandus sont ceux qui font intervenir des vibrations de haute fréquence (méthode aux ultra-sons) ou des passages forcés et répétés de l'huile à travers un orifice très étroit tel qu'un injecteur de moteur Diesel. Il est généralement admis que le classement des polymères par ces méthodes, notamment la première, n'est en corrélation avec les essais sur moteurs que pour une famille donnée de polymères, car dans les moteurs la dégradation thermique intervient également (22,23,24,25).

La plupart des études relatives à la dégradation mécanique des polymères concernent la chute de viscosité permanente qui est la plus facile à mesurer. Les principaux paramètres de cette dégradation sont la nature chimique et la masse du polymère et dans une moindre mesure la viscosité du solvant. La dégradation est d'autant plus importante que la masse moléculaire et la polymolécularité du polymère sont plus grandes (26,27) et à masse moléculaire égale, les polyméthacrylates seraient plus stables que les polyisobutylènes, en raison de la moindre extensibilité de leurs molécules en solvant hydrocarboné (26,28). Pour les polyméthacrylates la sensibilité à la dégradation mécanique serait plus grande lorsque les chaînes latérales sont plus longues (12,29); les comparaisons sont faites par ces auteurs en ajustant les solutions de polymères à même viscosité(12) et à même viscosité réduite (29). L'influence du solvant semble secondaire: la dégradation permanente serait indépendante de la nature du solvant (21), mais plus importante dans les solvants plus visqueux (30). RAM et KADIM(80) ont fait une étude relative à des polyisobutylènes de forte masse ($\bar{M}_V$ supérieur à $10^6$) par passages répétés à travers un capillaire, en écoulement laminaire, mais à des vitesses de déformation faibles (inférieures à 1000 $sec^{-1}$) ; ils trouvent que la masse moléculaire décroît jusqu'à une valeur asymptotique indépendante de la valeur initiale.

Les études relatives à la chute de viscosité temporaire sont moins nombreuses car les mesures sont délicates puisque la viscosité peut se trouver affectée de façon importante par les phénomènes secondaires qui résultent de la contrainte : pression élevée, échauffement local. Citons les travaux de HOROWITZ (13), SHARAPOV (31) JOHNSON et WRIGHT (19). L'huile ne perd son caractère newtonien qu'à partir d'une certaine vitesse de déformation, puis la chute de viscosité s'atténue et aux gradients de vitesse élevés, l'huile retrouve le caractère newtonien : c'est le deuxième palier newtonien. La chute de viscosité serait d'autant plus grande que la masse moléculaire et la concentration en polymère est plus élevée, et que la base est plus fluide. L'influence de la température n'est pas nette. PETERLIN (32) trouve avec les solutions de polymères de forte masse moléculaire que la viscosité d'abord diminue puis croît lorsque s'élève la vitesse de déformation. Il semble que les résultats dans ce domaine doivent être interprétés avec prudence puisqu'aux vitesses de déformation élevées les résultats doivent être corrigés en fonction de l'échauffement local très difficile à connaître avec exactitude. L'étalonnage à l'aide d'huiles exemptes de polymères ne donne qu'une méthode de correction approchée puisque la loi de variation de la viscosité avec la température n'est pas semblable pour les huiles sans polymère et avec polymère qui ont des indices de viscosité différents.

4 - La résistance thermique des polymères est également un sujet de critiques à l'égard des huiles qui en contiennent une forte proportion. En effet les polymères sont sujets à la dépolymérisation et à l'oxydation et sont rendus responsables de la formation de dépôts dans les zônes les plus chaudes du moteur (33). MOTTUS et FIELDS (10) comparant les polyméthacrylates syndiotactiques, isotactiques et atactiques, distinguent la température de début de décomposition et l'aptitude à la formation de dépôts. Les syndiotactiques et atactiques se décomposent à température plus faible que les isotactiques, tandis que ces derniers conduisent à une formation de dépôts plus importants que les syndiotactiques et les atactiques. JELLINEK (34) indique deux mécanismes possibles de la dégradation des polymères : rupture de chaîne et dépolymérisation par les extrémités des chaînes. Ce dernier mécanisme serait prépondérant dans le cas des polyméthacrylates : la dégradation initiée en bout de chaîne se propage par un mécanisme radicalaire (35). Certains auteurs mentionnent aussi la possibilité de dégradation au niveau de la fonction ester (36).

5 - L'aptitude à la réduction des frottements et de l'usure, des polymères ajoutés aux huiles est très controversée.

Certaines études conduisent à penser que la viscosité apportée par le polymère est moins efficace à réduire l'usure des moteurs que la viscosité des huiles minérales (37), mais la plupart des travaux effectués sur paliers avec des huiles multigrades leur attribuent une propriété antiusure supérieure à celle des huiles pures de même viscosité (38,39,40,41, 42,43). AYEL et SCHILLING (43) montrent un effet antiusure sensible, principalement dans le cas des polyméthacrylates rendus multifonctionnels ou dispersants par copolymérisation avec des monomères azotés.

La réduction des frottements ou l'effet antiusure peuvent s'expliquer par les propriétés viscoélastiques et des effets superficiels(44,45). L'importance relative des deux facteurs n'est pas établie. Les propriétés viscoélastiques des solutions de polymères ont été étudiées (46,47,48,49,50, 51,52,53). Les deux propriétés des polymères, mises en cause, sont la relaxation et l'effet Weissenberg relatif aux forces normales au sens de l'écoulement (40) ; les temps de relaxation sont de l'ordre de $10^{-10}$ seconde pour les huiles minérales et $10^{-5}$ seconde pour les huiles contenant un additif de viscosité. L'effet Weissenberg semble avoir été l'objet d'études spécifiques davantage sur les solutions de polyisobutylènes que sur les solutions de polyméthacrylates (53,55,56).

- L'effet d'abaissement de la température de congélation de certains polyméthacrylates est tel qu'une très faible addition de polymère, de l'ordre de 0,5 %, retarde la prise en masse d'une huile : le mécanisme le plus probable de l'action des polyméthacrylates de ce point de vue est celui qui a été développé par RUEHRWEIN (54) selon lequel les polymères n'empêchent pas l'apparition des cristaux, mais modifient leur croissance en se déposant à leur surface. A la température d'apparition de cristaux de paraffine il se produit une cocristallisation du polymère s'il est constitué d'une forte proportion de monomères à longues chaînes hydrocarbonées. L'efficacité d'un polyméthacrylate comme additif abaissant la température de congélation est donc fonction d'une part de la température à laquelle l'huile a été déparaffinée et d'autre part de la structure du polymère.

- L'effet dispersant d'un additif vis-à-vis des particules solides en suspension qui se forment dans les huiles en utilisation dans les moteurs, consiste à maintenir ces particules dans un état très finement divisé de façon à éviter qu'elles ne s'agglomèrent et ne décantent. Cet effet dispersant est conféré aux polyméthacrylates par la condensation de comonomères à fonction azotée tels que la vinylpyridine ou la vinylpyrrolidone. L'un des premiers corps chimiques proposés comme additif dispersant est le polyméthacrylate de lauryle et de diéthylaminoéthyle.

Le mécanisme de l'action de ces polymères en tant que dispersants n'est pas parfaitement établi : les chercheurs avancent l'hypothèse d'une adsorption du polymère par son groupement polaire sur les particules et de l'empêchement stérique qui résulte de la grosseur des molécules : les chaînes hydrocarbonées des macromolécules fixées sur les particules créent une affinité de surface pour le liquide ; la dimension des longues chaînes maintient les particules assez éloignées pour éviter leur floculation dûe aux forces d'attraction de VAN DER WAALS. L'agitation thermique contribue en ce cas à maintenir la dispersion (57).

C - Orientation de l'étude

L'étude bibliographique a permis de situer l'intérêt technique des additifs de viscosité, d'en analyser les principales propriétés requises, de faire le point des recherches dans le comportement et l'action de ces produits dans les huiles. Il semble nécessaire alors de poser les principaux problèmes industriels auxquels nous allons essayer d'apporter une réponse.

Il a été relevé de nombreux travaux empiriques faisant intervenir dans un but de comparaison des familles différentes de polymères dont ni la composition exacte, ni les masses moléculaires ne sont données. Il apparaît aussi des recherches très fondamentales, et enfin quelques études de relations entre les propriétés et les structures mais qui ne semblent pas avoir répondu de façon nette à certains problèmes industriels ; d'autre part les caractéristiques des polymères sont rarement bien définies. Aussi nous avons cherché à apporter une réponse partielle à certains problèmes, en concentrant notre étude sur une famille de polymères : les polyméthacrylates dont nous avons recherché une variété de structures bien définies, en faisant appel, d'une part à des copolymères industriels dont il a fallu déterminer la composition et les caractéristiques physico-chimiques, d'autre part à des homopolymères et copolymères à deux constituants synthétisés au laboratoire.

Les propriétés de ces additifs, relatives à l'abaissement de la température de congélation des huiles et à la fonction détergente et dispersante vis-à-vis des particules en suspension dans l'huile, n'ont pas été abordées dans ce travail.

L'un des problèmes industriels, important actuellement, concerne les nouvelles huiles raffinées par hydrogénation sous pression élevée, dans lesquelles un certain nombre d'additifs du type polyméthacrylate ne sont pas solubles à basse température ; notre étude a donc porté en premier lieu sur le choix des structures permettant la meilleure compatibilité.

Les principaux mécanismes de dégradation thermique des polymères sont connus et nos essais dans ce domaine ont consisté à comparer les diverses structures des polyméthacrylates en thermogravimétrie, notamment celles qui contiennent des groupements azotés et celles qui en sont exemptes.

Les phénomènes de dégradation par coupures de chaînes sous l'effet des contraintes mécaniques ont fait l'objet de nombreuses publications ; l'influence prépondérante de la masse moléculaire étant bien établie, nous nous sommes attachés à examiner l'influence des paramètres secondaires tels que polymolécularité, nature et viscosité du solvant.

Le pouvoir antiusure des additifs de viscosité étant très controversé et mal expliqué, il a paru intéressant d'étudier un point vraisemblablement lié au pouvoir antiusure et qui ne semble pas avoir fait l'objet de recherches particulières malgré les nombreux travaux relatifs à la viscoélasticité des huiles additionnées de polymères : c'est l'importance des forces normales développées par les polyméthacrylates lorsqu'ils sont soumis à des vitesses de déformation élevées.

Enfin l'efficacité des additifs polymères étant liée principalement à leur propriété d'élever l'indice de viscosité des huiles, la plus grande partie de ce travail est relative à l'effet épaississant en fonction de la température des polyméthacrylates et à titre de comparaison d'un copolymère statistique d'éthylène et propylène.

## II - CARACTERISATION DES POLYMERES UTILISES

### A - Analyses et Synthèses

Nous avons utilisé pour notre étude deux séries de polyméthacrylates :

- des copolymères industriels, commercialisés sous forme de solutions dans une huile minérale fluide qui généralement tient lieu de diluant pendant la fabrication. Leur concentration peut varier de quinze à quatre vingt pour cent selon la viscosité du polymère.

- des polyméthacrylates homopolymères et copolymères à deux constituants obtenus par synthèse anionique.

Pour quelques comparaisons, nous avons retenu également deux polymères d'oléfines : un poliysobutylène et un copolymère statistique d'éthylène et de propylène.

#### 1 - Analyse des polymères industriels

La méthode utilisée pour l'analyse des polyméthacrylates industriels a consisté à en éliminer d'abord l'huile de dilution par dialyse, puis à les dépolymériser thermiquement, enfin à caractériser qualitativement et semi-quantitativement les monomères par chromatographie en phase gazeuse.

Une méthode de dialyse sur membrane de caoutchouc a été décrite et appliquée à l'analyse des additifs contenus dans les huiles, par JENKINS (58). La membrane de caoutchouc a en effet la propriété de laisser diffuser les molécules de faibles dimensions (bases d'huiles minérales) et de retenir la plupart des additifs dont les polymères.

La dialyse s'effectue sur dix à vingt grammes d'additif de viscosité en présence d'hexane à l'aide d'une membrane en forme de ballon placée dans un appareil d'extraction. La diffusion, très rapide durant les premières heures, se ralentit progressivement et est arrêtée après vingt quatre heures.

Cette méthode permet à la fois de concentrer le polymère et d'en déterminer la teneur dans l'additif. L'erreur qui peut provenir de la diffusion des molécules de polymère de plus faible masse est corrigée au moyen d'un dosage de la bande carbonyle par infra-rouge dans le dialysat. Le Tableau I présente les résultats de cette méthode de concentration appliquée à une série d'additifs industriels. Celle-ci comprend surtout des polyméthacrylates et quelques-uns de leurs copolymères avec des monomères azotés.

TABLEAU I

Teneur en polymère des additifs industriels

| Référence de l'additif | Produit actif (%) |
|---|---|
| POLYMETHACRYLATES | |
| 1 | 40 |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | 40 |
| 6 | 25 |
| 7 | 38 |
| 8 | 38 |
| 9 | 44 |
| 10 | 40 |
| 11 | 40 |
| 12 | 40 |
| 13 | 44 |
| 14 | 48 |
| 15 | 45 |
| 16 | 43 |
| 17 | 60 |
| 18 | 80 |
| COPOLYMERES DE METHACRYLATES ET DE COMONOMERES A FONCTIONS AZOTEES | |
| 19 | 40 |
| 20 | 42 |
| 21 | 50 |
| 22 | 50 |
| 23 | 38 |
| POLYISOBUTYLENE | |
| 32 | 20 |
| COPOLYMERE ETHYLENE-PROPYLENE | |
| 33 | 15 |

Les analyses n'ont été effectuées que sur les polyméthacrylates. La composition en radicaux alcoyles est déterminée par chromatographie en phase gazeuse précédée de dépolymérisation. En effet nous savons (35) que dans des conditions appropriées, la plupart des polyméthacrylates peuvent être dépolymérisés quantitativement en monomères. KENSUKE SUGIURA et ses collaborateurs (59) ont utilisé un pyrolyseur couplé à un chromatographe pour l'analyse de polyméthacrylates industriels. Nous avons préféré opérer en deux étapes :

- dépolymérisation complète d'un échantillon de 0,5 g de polymère sous très faible pression (0,2 à 0,5 mm. de mercure ) et condensation des monomères sous la neige carbonique. Il a été vérifié avec du polyméthacrylate de méthyle que la récupération est totale pour les monomères légers.

- injection dans un chromatographe en phase gazeuse à programmation de température. Deux types de colonnes sont utilisés pour une meilleure identification des constituants : Polyéthylène glycol "Carbowax 20.000" à 10 % sur "Gas Chrom", et Silicone "SE 30" à 10 % sur "Chromosorb" ; les températures sont à l'injecteur de 150°C pour le polyéthylène glycol et 200°C pour le silicone. La programmation de température correspond à une élévation de 5°C par minute entre 100 et 200°C.

Comme monomères de référence, nous utilisons soit des monomères purs obtenus par transestérification, soit des coupes industrielles de méthacrylates de composition connue ; nous devons procéder par interpolation des temps de rétention pour quelques monomères que nous n'avons pas pu nous procurer (méthacrylates d'alcools isotridécylique et isopentadécylique). La transestérification est effectuée à partir du méthacrylate de méthyle en présence d'acide para-toluène sulfonique comme catalyseur et de 2,2'-dihydroxy-3,3'-di(α-méthylcyclohexyl)-5,5' diméthyl diphénylméthane, comme inhibiteur de polymérisation. Les méthacrylates sont soigneusement purifiés par traitement à la potasse, lavages à l'eau et distillations.

Nous effectuons par cette méthode non seulement l'analyse qualitative des polymères industriels mais également une analyse quantitative approchée, ayant déterminé la réponse au détecteur d'ionisation de flamme des monomères dont nous disposons. Le Tableau II indique les coefficients de rétention relatifs mesurés sur les chromatogrammes obtenus avec les deux colonnes, ainsi que la réponse relative de certains monomères, au détecteur. Les Figures 1 et 2 montrent des chromatogrammes à titre d'exemple: celui de la Figure 1 illustre les possibilités de la colonne de Silicone "SE 30" et celui de la Figure 2 représente le dépolymérisat de l'additif n° 4. Le Tableau III présente la composition molaire approximative en les différents monomères identifiés de quelques polyméthacrylates industriels.

TABLEAU II

Paramètres de l'analyse chromatographique des méthacrylates

| Méthacrylate | Coefficients de rétention relatifs | | Coefficient de réponse du détecteur |
|---|---|---|---|
| | Sur polyéthylène glycol | sur silicone SE 30 | |
| méthyle | 0,085 | 0,064 | 0,82 |
| butyle | 0,189 | 0,218 | 1,13 |
| hexyle | 0,406 | 0,474 | 1,04 |
| éthyl-2 hexyle | - | 0,705 | 1,10 |
| octyle | 0,764 | 0,821 | 0,98 |
| nonyle | 1,000 | 1 | 1,00 |
| décyle | 1,198 | 1,180 | 0,97 |
| undécyle | 1,434 | 1,346 | 0,82 |
| dodécyle | 1,623 | 1,526 | 0,86 |
| isotridécyle | 1,830 | 1,705 | - |
| tétradécyle | 2,038 | 1,974 | 0,75 |
| isopentadécyle | 2,226 | 2,308 | - |
| hexadécyle | 2,434 | 2,846 | 0,88 |
| octadécyle | 2,811 | 4,679 | 0,88 |

FIGURE 1

CHROMATOGRAMME TYPE DES METHACRYLATES SUR COLONNE DE SILICONE "SE 30"

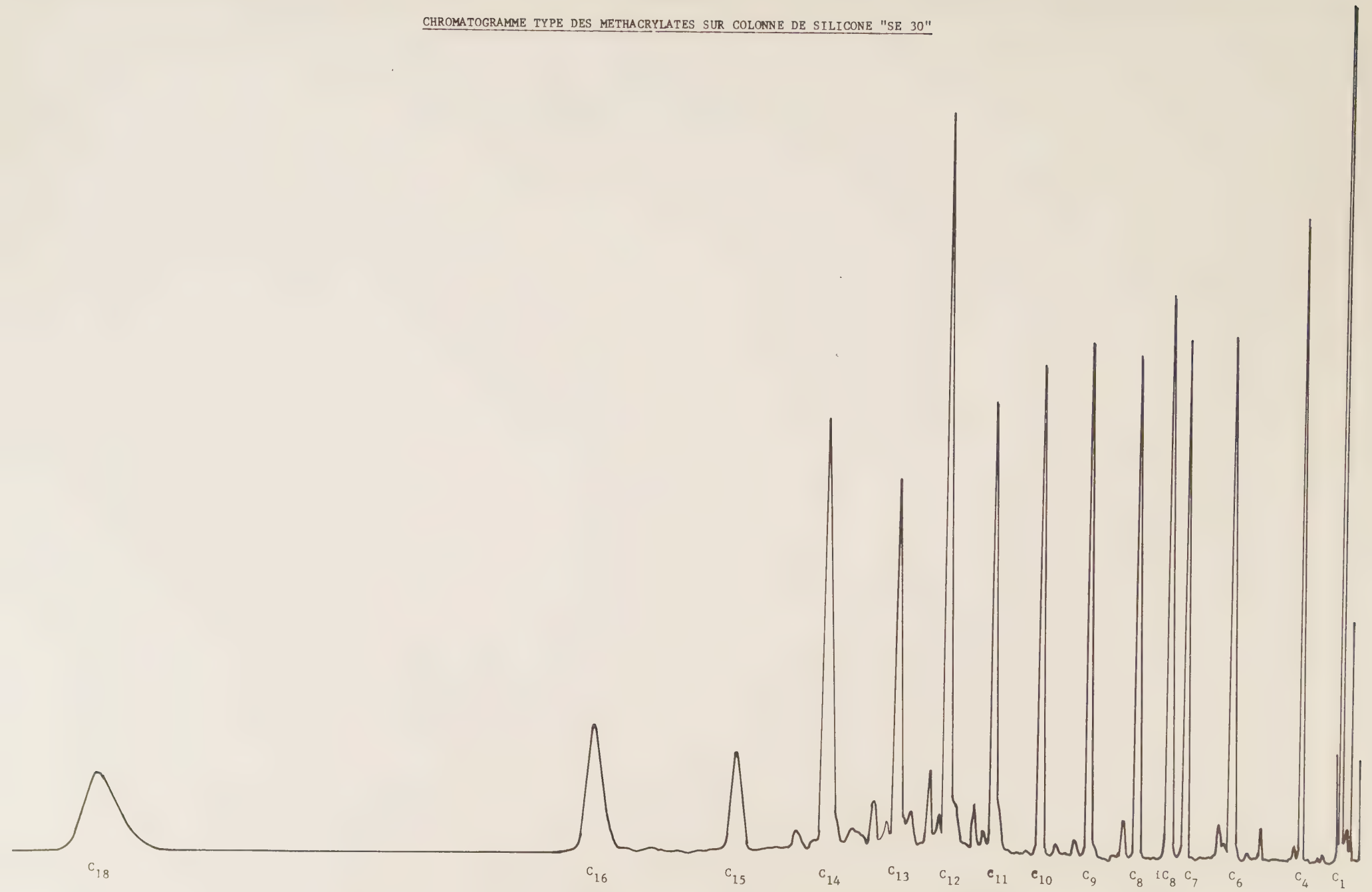


FIGURE 2

CHROMATOGRAMME DU DEPOLYMERISAT D'UN POLYMETHACRYLATE INDUSTRIEL (N° 4)

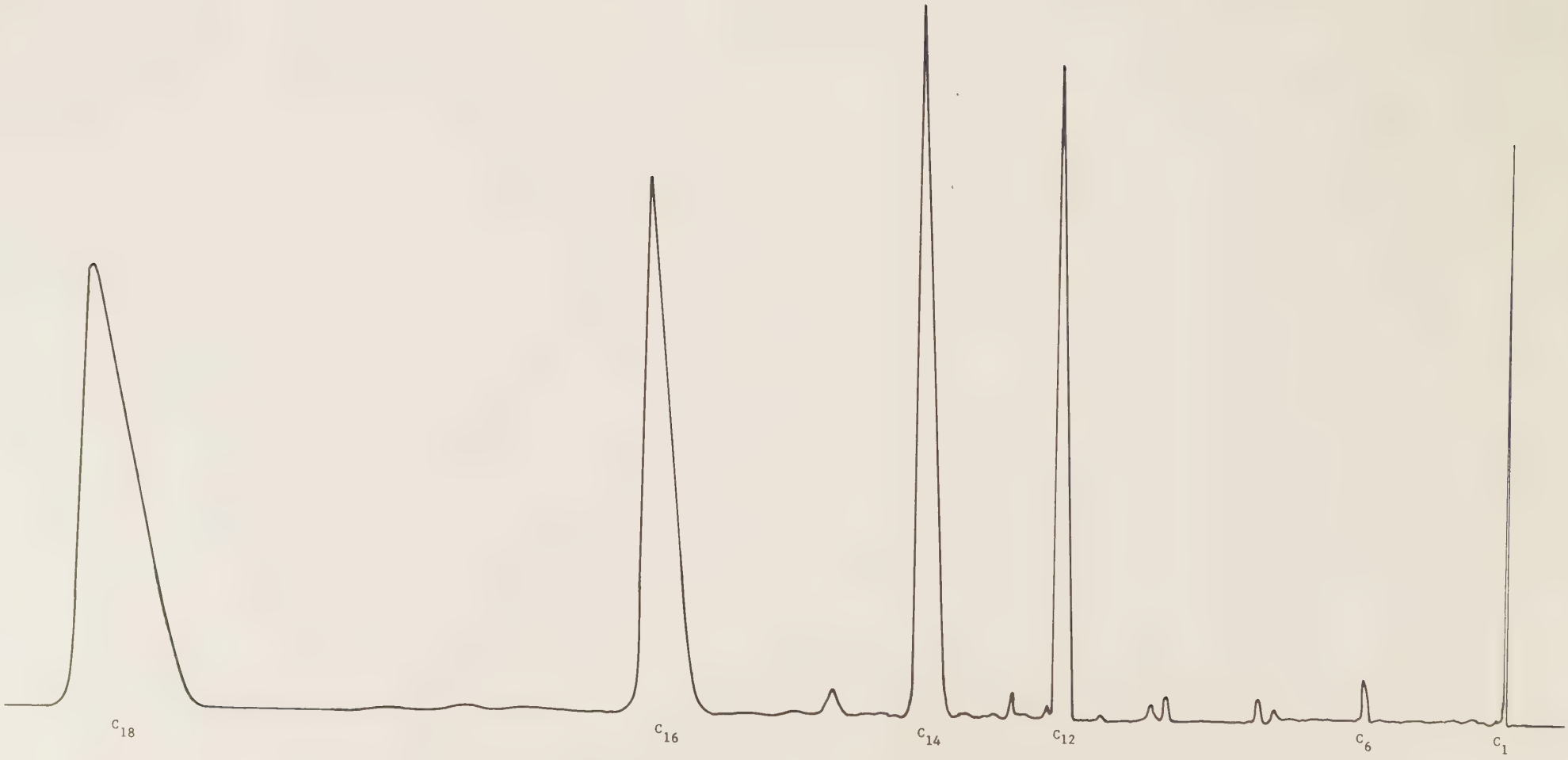


TABLEAU III

Composition des polyméthacrylates étudiés

| Référence des polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm |
| POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 |
| 6 | | 62 | | | | 2 | | 10 | | 5 | | 7 | 14 | 8,2 |
| 7 | | | | | | | | 61 | | 21 | | 7 | 11 | 13,4 |
| 8 | | 52 | | 3 | | 5 | | 7 | 7 | 7 | 4 | 6 | 9 | 8,7 |
| 9 | | | | | | | | 54 | | 18 | | 11 | 17 | 13,8 |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,8 |
| 12 | 26 | | | | | | | 31 | | 23 | | 11 | 8 | 10,4 |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 |
| 16 | 43 | | | | | | | 16 | 9 | 11 | 4 | 6 | 11 | 8,6 |
| 17 | | 50 | | | | | | 10 | 7 | 9 | 5 | 7 | 12 | 9,4 |
| 18 | 8 | 2 | 1 | | | | | 62 | | 23 | | 4 | | 11,5 |
| POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | 8 |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | 9 |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | 10 |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | 11 |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | 12 |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | 8 |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | 13 |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | 10 |

Ils contiennent tous en proportion variable les méthacrylates de dodécyle et de tétradécyle ; la plupart renferment une faible proportion d'hexadécyle et d'octadécyle, et quelques uns, une forte proportion de méthyle ou de butyle. Il semble que dans certains polymères, soient présents des méthacrylates d'alcools à nombre impair d'atomes de carbone. Le nombre moyen d'atomes de carbone par chaîne latérale varie entre 8 et 14.

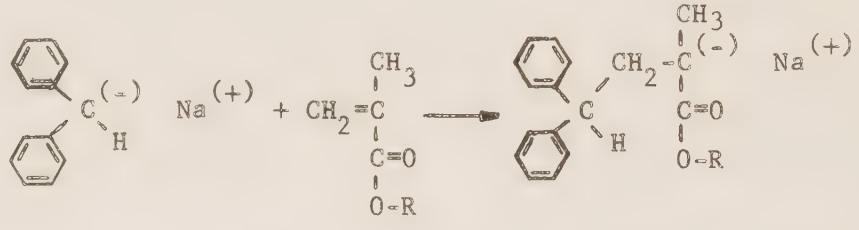
## 2 - Synthèses anioniques de polyméthacrylates

Pour une étude de relations "propriétés-structures", il a paru nécessaire de disposer en outre d'homopolymères et de copolymères à deux constituants, de faible polymolécularité. C'est pourquoi il a été fait appel à la technique de polymérisation par voie anionique.

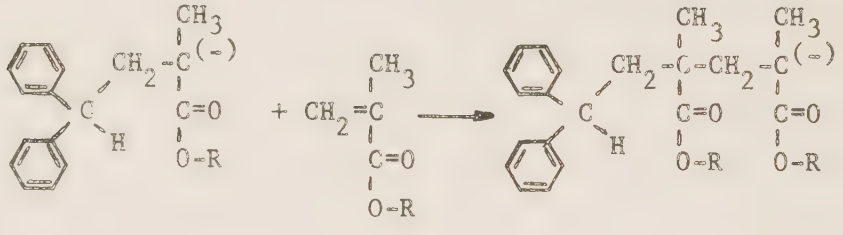
- Principe :

La réaction est initiée par le diphényl-méthylsodium, qui a été jugé suffisamment actif (60) en raison du pouvoir électro-attractif élevé du groupement ester. Elle est conduite en milieu tétrahydrofuranne et la terminaison est assurée par l'alcool méthylique. Les étapes de la polymérisation sont les suivantes :

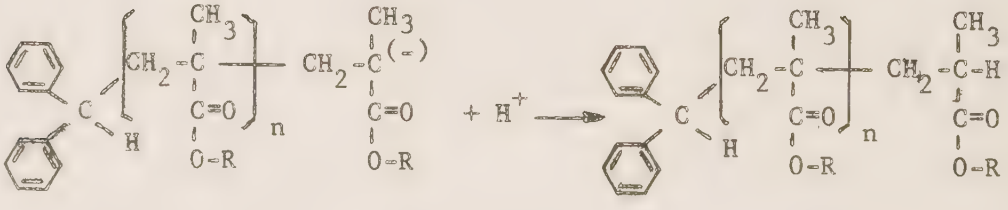
- initiation



- propagation



- terminaison



La synthèse des copolymères séquencés est possible dans certaines conditions. Il peut en effet s'additionner un second monomère sur les extrémités actives du premier polymère (61).

- Mode opératoire :

Les conditions de réaction sont très délicates.

- Tous les réactifs doivent être purifiés : Les esters méthacryliques sont préparés par la méthode qui a été décrite à propos de l'analyse chromatographique ; la dernière étape du traitement met en oeuvre trois distillations successives en présence d'hydrure de calcium finement divisé, la dernière étant effectuée immédiatement avant la réaction de polymérisation. Le tétrahydrofuranne (T.H.F.) utilisé comme solvant est également distillé plusieurs fois sur sodium et finalement sur naphtalène sodium, de façon à réduire sa teneur en eau à une valeur inférieure à 10 mg par litre. L'initiateur diphénylméthyl sodium est préparé par la méthode de métallation indirecte de NORMANT et ANGELO (62) qui consiste à préparer d'abord du naphtalène sodium dans du tétrahydrofuranne, puis à ajouter à la solution, la quantité stoechiométrique de diphénylméthane qui réagit quantitativement en quarante huit heures.

- L'appareil est représenté sur la Figure 3. Avant la réaction, il est parfaitement séché et purgé de toute trace d'oxygène par de l'argon, lui-même purifié.

- La réaction est conduite en milieu très dilué (la concentration du monomère ne doit pas excéder 4 à 5 %), et à très basse température. Le solvant et l'initiateur sont d'abord introduits dans le ballon réactionnel ; celui-ci est refroidi à une température voisine de -60°C, puis le monomère est ajouté goutte à goutte sous forte agitation. La réaction est alors très rapide. Après environ une demi-heure d'agitation le polymère est désactivé par quelques millilitres d'alcool méthylique ; puis la solution de polymère dans le tétrahydrofuranne est versée dans l'alcool méthylique qui précipite le polyméthacrylate.

Quelques copolymères ont également été synthétisés en ajoutant alternativement de petites quantités de chaque monomère. Les conversions sont de 100 % à condition d'introduire les alcools à longue chaîne (tétradécyle et hexadécyle) sous forme diluée dans le T.H.F., sinon il se produit une cristallisation de ces monomères dans le réacteur.

B - Chromatographie de partage en phase liquide (G.P.C.)

Cette méthode est basée sur le fractionnement des molécules en fonction de leur taille, à travers des colonnes remplies d'un matériau de grande porosité. Les plus grosses molécules sont le moins retenues étant donné que leurs dimensions leur interdisent l'accès aux micropores, de sorte qu'il est possible de séparer un polymère de l'huile dans laquelle il est dissout, d'obtenir la courbe de répartition des masses moléculaires de ce polymère et par étalonnage de déterminer les différents moments de ladistribution : $\bar{M}_n$, $\bar{M}_p$, $\bar{M}_z$.

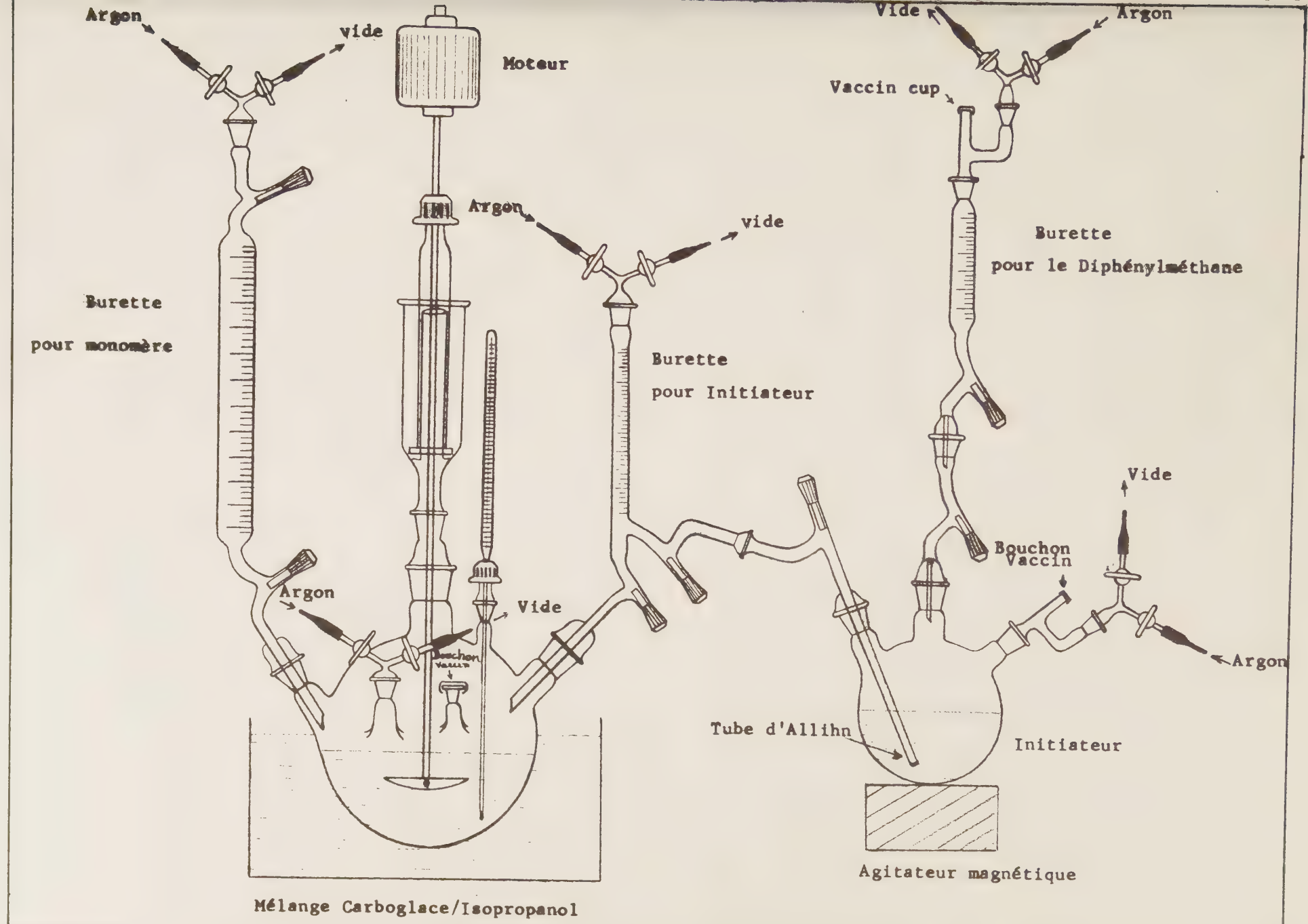



FIG. 3 - APPAREILLAGE POUR POLYMERISATION ANIONIQUE

L'appareillage comprend essentiellement les colonnes en série et le détecteur. Deux séries de colonnes ont été utilisées au cours de notre étude :

- soit quatre colonnes en série de 120 cm chacune, remplies de gel de polystyrolène réticulé par du divinylbenzène, dont les porosités sont respectivement de $10^6$, $10^5$, $10^4$, $10^3$ Å.

- soit cinq colonnes en série de 120 cm également remplies de billes de silice de porosités variant de 100 Å à 15.000 Å.

Le détecteur est un réfractomètre différentiel.

Comme solvant nous utilisons le tétrahydrofuranne (T.H.F.) distillé au préalable sous argon et potasse pour éviter le plus possible la formation de peroxydes.

La température du détecteur est de 35°C, le débit de solvant : 1 ml/minute, et la quantité injectée : environ 4 mg de polymère (avec son support d'huile ou débarrassé de l'huile par dialyse sur caoutchouc).

La détermination des masses moléculaires moyennes à partir du chromatogramme a posé plusieurs problèmes :

Le chromatogramme donne des valeurs de volume d'élution. Faute d'étalonnage universel, nous nous référons à une série d'échantillons de polystyrolène monomoléculaire, compris dans une gamme de masses moléculaires de $10^4$ à $2.10^6$, et nous considérons que le pouvoir solvant du T.H.F. est le même pour le polystyrolène et les polyméthacrylates.

Nous avons une relation entre l'écart quadratique moyen en solvant $\theta$, $\pi_i$, qui correspond à un volume élué Vi, et la masse moléculaire Mi (63)

$$\text{pour le polystyrolène } r_i = 0{,}670 \sqrt{Mi}_1$$

$$\text{pour les polyméthacrylates } \pi_i = 0{,}650 \sqrt{Mi}_2$$

$$\text{D'où } 0{,}650\sqrt{Mi}_2 = 0{,}670\sqrt{Mi}_1$$

Pour chaque valeur de Vi, l'égalité précédente nous permet de passer de $Mi_1$ à $Mi_2$.

En supposant que toutes les molécules aient la même composition en radicaux alcoyles, les hauteurs $h_i$ du chromatogramme peuvent être considérées comme proportionnelles à la concentration $C_i$ de masse $M_i$ ; connaissant $h_i$ et $M_i$ pour chaque volume élué, il est possible de calculer les différentes masses moléculaires moyennes de chaque échantillon.

Dans le cas des polyméthacrylates de faible polymolécularité, nous devons tenir compte de deux facteurs qui sont négligeables à partir de $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 2,5$ :

- l'élargissement des chromatogrammes, qui est dû à une résolution imparfaite

- la variation du volume de rétention en fonction de la concentration des solutions.

Nous appliquons alors une méthode de correction élaborée par BALKE et HAMIELEC (64). A chaque volume de rétention $V_R$, on détermine des coefficients R, D, S tels qu'ils vérifient les équations suivantes :

$$\bar{M}_p \text{ corrigée} = \bar{M}_p \text{ mesurée } (1 + \frac{S}{2}) . e^{-D/R}$$

$$\bar{M}_n \text{corrigée} = \bar{M}_n \text{ mesurée } (1 + \frac{S}{2}) \ e^{+ D/R}$$

R est un paramètre fonction de la résolution

D est un paramètre fonction de la pente de la droite d'étalonnage
$\log M = f (V_R)$

S est un coefficient qui se déduit de la relation

$$S = \left\{ \frac{\bar{M}_p \text{ corrigée}}{\bar{M}_p \text{ mesurée}} + \frac{\bar{M}_n \text{ corrigée}}{\bar{M}_n \text{ mesurée}} \right\} - 2$$

Les quantités S et $\frac{D}{R}$ sont déterminées à l'aide d'étalons de polystyrolène dont on connaît les vraies caractéristiques moléculaires $\bar{M}_p$ et $\bar{M}_n$ et l'on trace les courbes S et $\frac{D}{R}$ en fonction de $V_R$ pris au sommet du pic du chromatogramme.

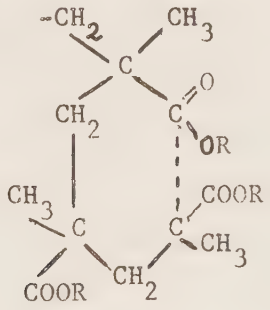
Les résultats de masses moléculaires en nombre et en poids ainsi que les polymolécularités, calculées par cette technique sont présentées dans le Tableau IV pour tous les polymères retenus dans notre étude. Considérant que la masse moyenne viscosimétrique $\bar{M}_V$ qui nous intéresse est proche de $\bar{M}_p$, nous nous référons le plus souvent à cette dernière valeur.

Parmi les polyméthacrylates industriels, nous constatons que les valeurs de $\bar{M}_p$ sont comprises entre $4.10^4$ et $1,2.10^6$. Outre cette gamme de masses moléculaires très variées, nous pouvons noter que la polymolécularité $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ varie entre 1,8 et 9, les valeurs les plus élevées correspondant aux masses les plus fortes.

Les polyméthacrylates de synthèse anionique de masses moléculaires très variables ont des polymolécularités un peu plus élevées que celles que l'on peut attendre de ce mode de catalyse.

A la température de -60°C à laquelle ont été réalisées les polymérisations, on peut exclure l'hypothèse d'une irréversibilité de la réaction.

Par contre il est possible que des réactions de terminaison se soient produites au cours de la propagation, car certains auteurs signalent la possibilité d'une cyclisation intramoléculaire par réaction entre le Carbone terminal et le Carbone du groupement -COOR appartenant à l'antépénultième motif de la chaîne (65).




Remarque

Dans le Tableau IV sont également portées les caractéristiques de masses moléculaires déterminées par la même méthode, d'un échantillon de polyisobutylène et d'un copolymère statistique éthylène-propylène ; tous deux sont des produits industriels.

TABLEAU IV - Caractéristiques de masses moléculaires des polymères étudiés

| Réf. polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | Masses moléculaires | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm | $\bar{M}p.10^{-3}$ | $\bar{M}n.10^{-3}$ | $\bar{M}p/\bar{M}n$ |
| POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | 55 | 30,5 | 1,8 |
| 2 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 | 155 | 65,5 | 2,4 |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 286 | 88 | 3,2 |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | 1130 | 125 | 9,0 |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 | 170 | 54 | 2,6 |
| 6 | | 62 | | | | 2 | | 10 | | 5 | | 7 | 14 | 8,2 | 800 | 190 | 4,2 |
| 7 | | | | | | | | 61 | | 21 | | 7 | 11 | 13,4 | 665 | 235 | 2,8 |
| 8 | | 52 | | 3 | | 5 | | 7 | 7 | 7 | 4 | 6 | 9 | 8,7 | 560 | 125 | 4,5 |
| 9 | | | | | | | | 54 | | 18 | | 11 | 17 | 13,8 | 530 | 115 | 4,8 |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 | 500 | 120 | 4,5 |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,8 | 475 | 120 | 3,9 |
| 12 | 26 | | | | | | | 31 | | 23 | | 11 | 8 | 10,4 | 400 | 99 | 4,0 |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 | 392 | 125 | 3,1 |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 | 300 | 105 | 2,9 |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 | 270 | 93 | 2,9 |
| 16 | 43 | | | | | | | 16 | 9 | 11 | 4 | 6 | 11 | 8,6 | 234 | 94 | 2,5 |
| 17 | | 50 | | | | | | 10 | 7 | 9 | 5 | 7 | 12 | 9,4 | 185 | 65 | 2,7 |
| 18 | 8 | 2 | 1 | | | | | 62 | | 23 | | 4 | | 11,5 | 79 | 38 | 2,0 |
| POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | 8 | 150 | 93 | 1,62 |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | 9 | 320 | 170 | 1,88 |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | 10 | 588 | 370 | 1,56 |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | 11 | 94 | 75 | 1,25 |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | 12 | 240 | 179 | 1,34 |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | 8 | 263 | 259 | 1,06 |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | 13 | 111 | 86 | 1,29 |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | 10 | 58 | 47 | 1,24 |
| POLYISOBUTYLENE | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | | | | | | | | | 125 | 41,5 | 3 |
| COPOLYMERE ETHYLENE-PROPYLENE | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | | | 94 | 35 | 2,7 |

## III - RELATIONS PROPRIETES-STRUCTURES

### A - Compatibilité entre les bases d'huiles et les polymères additifs de viscosité

Pour obtenir la solubilité des polymères dans les huiles hydrocarbonées, il est nécessaire que ces polymères soient munis de groupements hydrocarbonés oléophiles de grande longueur. D'après les analyses effectuées sur les polymères industriels, il semble que la longueur moyenne des groupements hydrocarbonés sur les chaînes latérales corresponde à un nombre d'atomes de carbone de huit à quatorze ; or ces additifs ont été mis au point pour des bases d'huiles raffinées par la méthode classique par solvant ; certains additifs sont d'ailleurs incompatibles avec des bases d'huiles très visqueuses. Il n'est pas étonnant que les nouvelles huiles obtenues par une hydrogénation qui modifie profondément la structure moyenne, posent des problèmes de compatibilité avec les polyméthacrylates.

Le raffinage des huiles à l'hydrogène (66) consiste principalement à remplacer l'extraction par solvant des constituants aromatiques du procédé classique, par une hydrogénation catalytique à une température de l'ordre de 400°C et une pression supérieure à 100 bars. Les principales réactions qui entrent en jeu sont :

- la désulfuration et la déazotation
- l'hydrogénation des cycles aromatiques
- la décyclisation
- l'isomérisation des chaînes paraffiniques.

Le Tableau V donne des analyses comparées de plusieurs huiles raffinées par solvant et par l'hydrogène. Les huiles E, F, G, H, sont des fractions de distillation de l'huile D. Les teneurs en atomes de carbone aromatique, naphténique et paraffinique des huiles sont données par les résultats de la méthode "ndM" ou Watermann modifiée (67). Non seulement la structure moyenne des huiles d'indice de viscosité élevé est de tendance paraffinique accentuée, mais encore le fractionnement par distillation de ces huiles concentre tous les constituants aromatiques dans la fraction de tête, de sorte que la compatibilité des polyméthacrylates avec les huiles étêtées s'en trouve encore diminuée.

L'essai de compatibilité consiste d'abord à mettre en solution par agitation à 50-60°C une quantité d'additif correspondant à la teneur d'une huile multigrade de viscosité élevée ; nous avons adopté une teneur de 10 % d'additif industriel qui correspond environ à 4 % de polymère pur. Cette solution est centrifugée avec une accélération de 23.000 g. à la température de 0°C pendant une heure. Elle est ensuite refroidie à -20°C pour une durée de un mois. La compatibilité est alors appréciée d'après les cinq critères suivants :

TABLEAU V

Analyses d'huiles minérales de type différent

| Nature de l'huile | Viscosité en * cSt 37,8°C | Viscosité en * cSt 98,9°C | Indice** de viscosité | Densité à 20°C ( g/ml ) | Analyse n d M Carbone aromat. (%) | Carbone naphtén. (%) | Carbone paraffin. (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Huiles raffinées au Solvant | | | | | | | |
| A | 31,1 | 5,16 | 104 | 0,864 | 4,9 | 29,1 | 66 |
| B | 98,3 | 10,5 | 99 | 0,880 | 6,7 | 26,8 | 66,4 |
| Huiles raffinées à l'hydrogène | | | | | | | |
| C | 48,1 | 6,69 | 101 | 0,870 | 6,4 | 26,6 | 67 |
| D | 49,7 | 7,75 | 134 | 0,847 | 1,1 | 20,5 | 78,4 |
| E fraction 1 10% | 10,3 | 2,65 | 100 | 0,840 | 8,5 | 22,5 | 69 |
| F fraction 2 30% | 22,4 | 4,46 | 122 | 0,846 | 0,5 | 27,5 | 72 |
| G fraction 3 30% | 45,8 | 7,18 | 128 | 0,847 | 0,3 | 22,7 | 77 |
| H fraction 4 30% | 123 | 14,6 | 130 | 0,852 | 0 | 19,5 | 80,5 |

* cSt = centistokes

** Indice de viscosité calculé selon la norme ASTM D 2270

I - Solution homogène après centrifugation et refroidissement à -20°C

II - Solution homogène après centrifugation mais formation d'un gel à -20°C

III - Solution homogène après centrifugation mais décantation du polymère à -20°C

IV - Décantation du polymère après centrifugation

V - Décantation à température ambiante.

La décantation du polymère est observée et déterminée par une mesure de viscosité à chaque étape de l'essai. Les résultats exprimés de I à V d'après les critères énoncés, sont présentés sur le Tableau VI pour l'huile hydrogénée D, d'indice de viscosité 134 et pour le résidu de distillation H représentant 30 % de l'huile précédente. Il a été vérifié que tous les additifs étaient compatibles avec l'huile A raffinée au solvant et avec l'huile C hydrogénée d'indice de viscosité 100.

Le Tableau VI montre qu'il n'en est pas de même dans les huiles hydrogénées d'indice de viscosité élevé. Si l'on considère la compatibilité satisfaisante pour les critères I et II puisqu'il n'y a pas de démixion au cours de l'essai, nous constatons que plusieurs additifs industriels ne sont pas compatibles, même avec l'huile D, et que la compatibilité s'améliore lorsque le nombre moyen d'atomes de carbone par chaîne latérale, Cm, croît, ce qui augmente le caractère paraffinique de l'additif. Elle est satisfaisante lorsque Cm est supérieur à 10 ; mais le Cm n'est pas le seul facteur à considérer ; en effet si le copolymère contient une forte proportion de radicaux de faible longueur, méthyle ou butyle, supérieure à 30 % environ, il est incompatible avec une telle huile d'indice de viscosité 134. Il est vraisemblable qu'une trop forte proportion en chaînes hexadécyle et octadécyle rende le copolymère également incompatible par cristallisation de ces chaînes à basse température, puisque les homopolyméthacrylates à chaîne latérale supérieure au dodécyle sont cristallisés.

Dans le résidu de distillation de l'huile hydrogénée de haut indice de viscosité, la solubilité des polyméthacrylates est très limitée ; seuls les polyméthacrylates de dodécyle permettent de la réaliser.

La compatibilité des polyméthacrylates, comme celle de tous les polymères dans les huiles minérales dépend non seulement de l'affinité des structures entre les polymères et l'huile, mais également de la configuration du polymère : il importe que la structure soit atactique, donc que les polymères soient complètement amorphes.

## TABLEAU VI - Compatibilité des polyméthacrylates avec les huiles hydrogénées

| Réf. Polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | Masse moléculaire $\bar{M}p.\ 10^{-3}$ | Degré de compatibilité H. hydrogénées | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm | | D | H |
| **POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | 55 | II | |
| 2 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 | 155 | II | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 286 | II | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | 1130 | II | |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 | 170 | II | |
| 6 | | 62 | | | | 2 | | 10 | | 5 | | 7 | 14 | 8,2 | 800 | IV | |
| 7 | | | | | | | | 61 | | 21 | | 7 | 11 | 13,4 | 665 | II | |
| 8 | | 52 | | 3 | | 5 | | 7 | 7 | 7 | 4 | 6 | 9 | 8,7 | 560 | III | |
| 9 | | | | | | | | 54 | | 18 | | 11 | 17 | 13,8 | 530 | I | |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 | 500 | IV | |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,8 | 475 | III | |
| 12 | 26 | | | | | | | 31 | | 23 | | 11 | 8 | 10,4 | 400 | I | V |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 | 392 | IV | |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 | 300 | III | |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 | 270 | I | |
| 16 | 43 | | | | | | | 16 | 9 | 11 | 4 | 6 | 11 | 8,6 | 234 | IV | |
| 17 | | 50 | | | | | | 10 | 7 | 9 | 5 | 7 | 12 | 9,4 | 185 | III | |
| 18 | 8 | 2 | 1 | | | | | 62 | | 23 | | 4 | | 11,5 | 79 | I | IV |
| **POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | 8 | 150 | V | V |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | 9 | 320 | IV | V |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | 10 | 588 | I | IV |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | 11 | 94 | II | II |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | 12 | 240 | II | II |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | 8 | 263 | V | V |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | 13 | 111 | I | I |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | 10 | 58 | V | V |

B - Stabilité thermique

La technique utilisée pour évaluer la stabilité à la dégradation thermique est la thermogravimétrie. Les expériences sont réalisées à l'aide de la thermobalance Mettler en atmosphère d'azote avec une vitesse de montée en température de 2°C par minute. Sur le diagramme de thermogravimétrie sont notées les températures correspondant à des pertes de poids de l'échantillon de 2 et 10 %.

Sur le Tableau VII sont portés les résultats obtenus avec :

- les polyméthacrylates industriels
- les copolymères de méthacrylates avec un comonomère azoté
- les polyméthacrylates synthétisés par voie anionique

Les premiers commencent à se décomposer à une température voisine de 250°C, tandis que ceux qui portent des fonctions azotées sont stables en moyenne jusqu'à 300°C ; on sait que la stabilité thermique des homopolymères azotés est généralement excellente.

Parmi les polyméthacrylates, nous n'observons pas d'écart très sensible en fonction de leur composition en chaînes latérales, mais par contre une légère influence de la masse moléculaire : entre les polyméthacrylates référencés 1 et 4 de même structure, les températures de début de décomposition s'écartent de 30°C. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de la décomposition des polyméthacrylates par les extrémités de la chaîne principale, mentionné dans la littérature (35).

D'autre part les polyméthacrylates obtenus par synthèse anionique paraissent plus stables que les polyméthacrylates industriels de synthèse radicalaire. En effet leurs températures de début de décomposition se situent vers 300°C. Ceci pourrait être dû à la plus grande pureté des polymères.

C - Résistance aux contraintes mécaniques

Les tensions de cisaillement auxquelles les huiles sont soumises dans le moteur se traduisent vis-à-vis des polymères par une déformation des macromolécules qui s'orientent dans le sens de l'écoulement et par la coupure des chaînes du polymère. C'est ce dernier effet qui a été étudié à l'aide d'un oscillateur à magnétostriction qui impose à la solution de polymère des vibrations de très haute fréquence, d'une durée qui varie généralement entre cinq et trente minutes.*

---

* Les conditions de fonctionnement font l'objet d'une norme de l'ASTM : D 2603-70.

TABLEAU VII - Résultats de thermogravimétrie sur les polymères

| Réf. polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | | Masse molec. $\bar{M}p.10^{-3}$ | Polymolécularité $\bar{M}p/\bar{M}n$ | Temp. de déc. dans azote (°C) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm | | | 2% | 10% |
| **POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | 55 | 1,8 | 245 | 270 |
| 2 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 | 155 | 2,4 | 244 | 272 |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 286 | 3,2 | 260 | 288 |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | 1130 | 9,0 | 276 | 308 |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 | 170 | 2,6 | 244 | 287 |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 | 500 | 4,5 | 258 | 284 |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,8 | 475 | 3,9 | 247 | 286 |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 | 392 | 3,1 | 250 | 284 |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 | 300 | 2,9 | 265 | 296 |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 | 270 | 2,9 | 248 | 284 |
| **COPOLYMERES INDUSTRIELS DE METHACRYLATES ET DE COMONOMERES A GROUPEMENT AZOTE** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | 298 | 342 |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | 284 | - |
| 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | 317 | 346 |
| 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | 297 | 340 |
| 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | 320 | 348 |
| **POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | | 150 | 1,62 | 315 | 334 |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | | 320 | 1,88 | 300 | 325 |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | | 588 | 1,56 | 305 | 332 |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | | 94 | 1,25 | 305 | 330 |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | | 240 | 1,34 | 304 | 335 |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | | 263 | 1,06 | 322 | 342 |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | | 111 | 1,29 | 300 | 335 |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | | 58 | 1,24 | 320 | 344 |
| **POLYISOBUTYLENE** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | | | | | | | | | 125 | 3 | 332 | 370 |
| **COPOLYMERE ETHYLENE-PROPYLENE** | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | | | 94 | 2,7 | 400 | 432 |

* Température correspondant à des pertes de poids de 2% et 10%.

Il a été vérifié dans le cas des polyméthacrylates qu'il existait une bonne corrélation entre les essais sur moteur et les essais dans cet appareil : la perte d'efficacité des polymères se manifeste sur moteur par une baisse de viscosité, très importante dans les premières heures de fonctionnement, qui se stabilise ensuite. La valeur de la viscosité correspondant à cette stabilisation est atteinte pour une durée d'environ cinq minutes avec l'appareil de laboratoire.

## 1 - Influence du polymère

Pour étudier la résistance à la dégradation mécanique des polymères ceux-ci ont été ajoutés à une concentration de 4 % environ de produit actif, à l'huile minérale raffinée par solvant : A. La perte d'efficacité des polymères a été déterminée d'après la formule suivante qui donne le pourcentage de baisse de viscosité, par rapport à la viscosité apportée par le polymère :

$$\Delta V(\%) = \frac{\eta_f - \eta_c}{\eta_f - \eta_o} \times 100$$

où $\eta_o$ est la viscosité de l'huile pure

$\eta_f$ est la viscosité de l'huile formulée contenant le polymère

$\eta_c$ est la viscosité de l'huile après essai.

### a) Influence de la masse moléculaire

Les résultats de cet essai portés sur le Tableau VIII et la Figure 4 confirment l'influence prépondérante de la masse moléculaire sur la sensibilité des polymères aux contraintes mécaniques. Ils montrent que pour les polyméthacrylates de masse $\bar{M}_p$ inférieure à 100.000, la dégradation est faible et inférieure à 5 % ; elle est de l'ordre de 10 % lorsque $\bar{M}_p$ est comprise entre 100.000 et 200.000, et excède 20 % pour des masses supérieures à 400.000.

L'effet de la polymolécularité ne ressort pas de l'examen de ces polymères puisque les conditions d'égalité de masses moléculaires et de structures ne sont pas réunies. Néanmoins la Figure 5 illustre cet effet : la superposition des chromatogrammes G.P.C. obtenus avant et après un essai de trente minutes effectué sur le polymère n° 3 à 10 % de l'additif commercial montre très nettement la disparition de la fraction des plus grandes masses moléculaires (partie hachurée) et le resserrement de la courbe de distribution.

TABLEAU VIII - Résultats de dégradation mécanique par vibrations sur les polymères

| Réf. polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | Masse moléculaire Mp $10^{-3}$ | Polymolécularité Mp/Mn | Chute visc (%)* ap. vibrat. ( 5 min.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm | | | |
| **POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | 55 | 1,8 | 2 |
| 2 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 | 155 | 2,4 | 10 |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 286 | 3,2 | 16 |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | 1130 | 9,0 | 46 |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 | 170 | 2,6 | 11 |
| 6 | | 62 | | | | 2 | | 10 | | 5 | | 7 | 14 | 8,2 | 800 | 4,2 | 41 |
| 7 | | | | | | | | 61 | | 21 | | 7 | 11 | 13,4 | 665 | 2,8 | 28 |
| 8 | | 52 | | 3 | | 5 | | 7 | 7 | 7 | 4 | 6 | 9 | 8,7 | 560 | 4,5 | 25 |
| 9 | | | | | | | | 54 | | 18 | | 11 | 17 | 13,8 | 530 | 4,8 | 27 |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 | 500 | 4,5 | 23 |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,9 | 475 | 3,9 | 23 |
| 12 | 26 | | | | | | | 31 | | 23 | | 11 | 8 | 10,4 | 400 | 4,0 | 27 |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 | 392 | 3,1 | 19 |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 | 300 | 2,9 | 19 |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 | 270 | 2,9 | 16 |
| 16 | 43 | | | | | | | 16 | 9 | 11 | 4 | 6 | 11 | 8,5 | 234 | 2,5 | 8 |
| 17 | | 50 | | | | | | 10 | 7 | 9 | 5 | 7 | 12 | 9,4 | 185 | 2,7 | 8 |
| 18 | 8 | 2 | 1 | | | | | 62 | | 23 | | 4 | | 11,5 | 79 | 2,0 | 2 |
| **POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | 8 | 150 | 1,62 | 6 |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | 9 | 320 | 1,88 | 9 |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | 10 | 588 | 1,56 | 20 |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | 11 | 94 | 1,25 | 4 |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | 12 | 240 | 1,34 | 11 |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | 8 | 263 | 1,06 | 13 |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | 13 | 111 | 1,29 | 5,5 |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | 10 | 58 | 1,24 | 0 |
| **POLYISOBUTYLENE** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | | | | | | | | | 125 | 3 | 13 |
| **COPOLYMERE ETHYLENE-PROPYLENE** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | | | 94 | 2,7 | 4,5 |

* Pourcentage de chute de la viscosité apportée par le polymère (mesurée en centistokes à 98,9°C)

FIG. 4 - Relation entre la masse moléculaire et la dégradation mécanique des polyméthacrylates

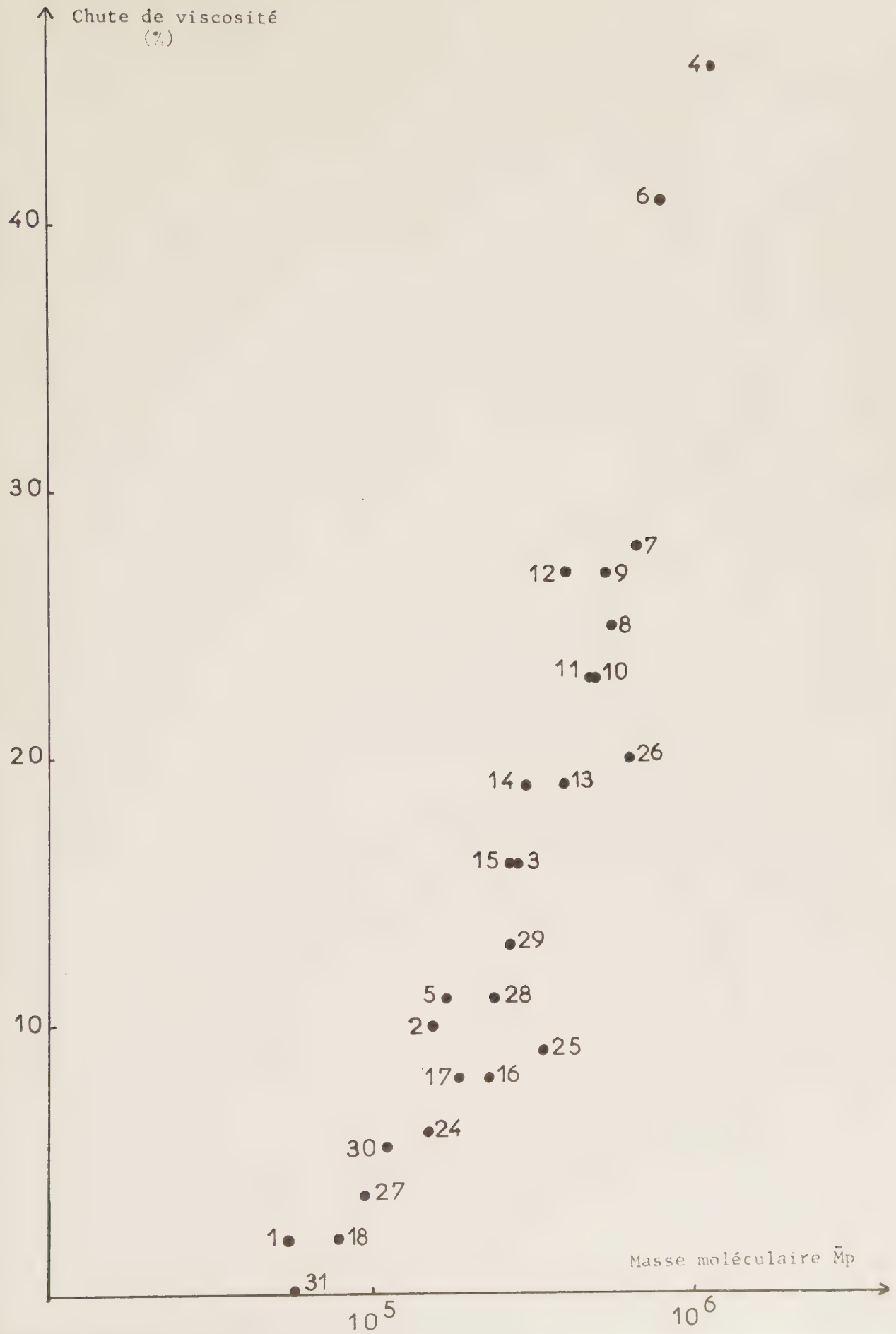
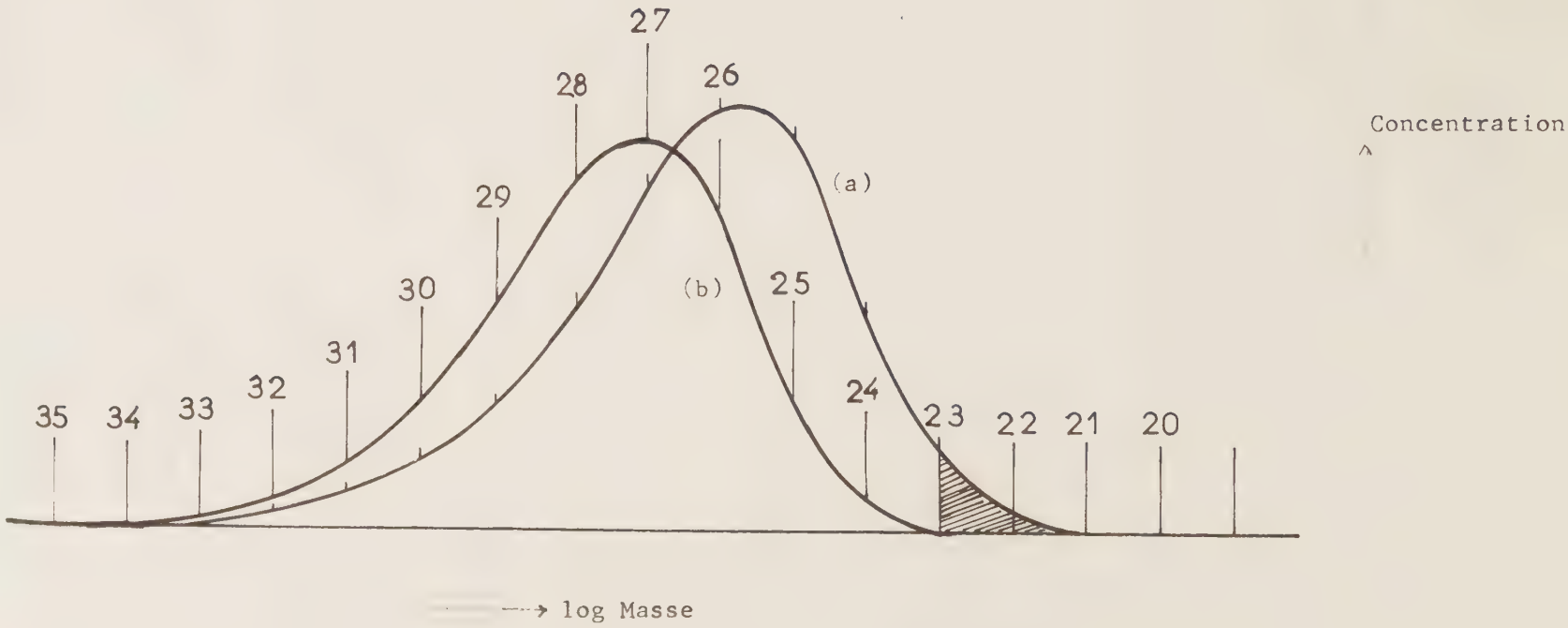


FIG. 5 - Modification de la distribution moléculaire par dégradation mécanique
(Courbes obtenues par G.P.C avant (a) et après (b) essai)



De plus les polyméthacrylates de synthèse anionique sont, à masse moléculaire égale, plus stables que les polymères industriels, ce qui est attribuable à la plus faible polymolécularité des premiers.

b) Influence de la structure du polymère

- A masse moléculaire égale, la structure des polyméthacrylates exerce sur la résistance à la dégradation mécanique une influence secondaire ; il est difficile de faire apparaître une influence systématique de la longueur moyenne des chaînes latérales dans les conditions de notre essai.

Par exemple la comparaison entre les additifs 2,5 et 17 de masse $\bar{M}p$ voisine de 170.000, ne montre pas des chutes de viscosité sensiblement différentes.

Tout au plus il se dégage de l'ensemble des résultats une tendance à une dégradation plus accentuée lorsque la proportion des chaînes latérales de grande longueur est élevée. Une telle influence pourrait s'expliquer : les polymères à longues chaînes latérales, ont une affinité plus grande pour l'huile, de sorte qu'à masse moléculaire égale, leurs dimensions sont plus grandes ; en outre leurs molécules sont moins flexibles ; elles doivent donc être plus sensibles à la dégradation.

D'autre part il a été vérifié, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, que la proportion relative des chaînes latérales n'est pas modifiée par l'essai sonique, ce qui tendrait à montrer qu'il ne se produit pas de coupures au niveau de la fonction ester.

- A longueur de chaîne principale égale, l'influence de la structure est plus nette, car la molécule qui a les plus longues chaînes latérales, a une masse moléculaire plus forte, donc une tendance plus grande à la dégradation.

D'autre part nous pouvons comparer les polymères d'oléfines et les polyméthacrylates.

A masse moléculaire égale, les polyoléfines apparaissent moins stables, surtout le polyisobutylène ; la différence est assez faible pour le copolymère éthylène-propylène. Les polyoléfines sont en effet plus solubles dans le milieu huile minérale que les polyméthacrylates ; leurs dimensions sont plus grandes, ce qui les rend plus sensibles à la dégradation.

A longueur de chaîne principale égale, par contre, le polyméthacrylate a une masse moléculaire plus grande, une configuration plus encombrée et moins flexible ; il est donc moins stable que les polyoléfines; par exemple :

- la molécule d'un copolymère éthylène-propylène de masse 95.000 contient 5550 atomes de carbone sur la chaîne principale et perd seulement 4,5 % de son efficacité à l'essai de vibrations.

- la molécule d'homopolyméthacrylate de décyle de masse 588.000 contient 5200 atomes de carbone sur la chaîne principale, mais perd 20 % de son efficacité.

En résumé à masse moléculaire égale le polymère est d'autant plus sensible à la dégradation que son affinité pour le milieu est plus grande ; et à longueur de chaîne principale égale, le polymère est d'autant plus sensible que ses chaînes latérales sont en moyenne plus longues.

2 - Influence du solvant

L'on peut alors s'attendre à une influence du solvant sur la dégradation des polymères, notamment de la nature et de la viscosité du solvant. Trois séries d'essais méritent d'être mentionnées.

a) Influence de la nature du solvant

Un polyméthacrylate (n° 23) et le copolymère éthylène-propylène (n° 33) ont été soumis à l'essai de vibrations, en solution à 10 % de l'additif commercial dans une huile raffinée par solvant (huile A) et dans un mélange de 50 % d'huile A et 50 % d'ester : adipate d'isodécyle.

Aux erreurs d'expérience près, les mesures de viscosité données dans le Tableau IX montrent que la perte d'efficacité de chacun des additifs est de même valeur dans les deux milieux, ce qui tendrait à prouver que la nature du solvant exerce un effet tout à fait secondaire sur la stabilité des polymères à la dégradation mécanique, contrairement à l'influence de la structure du polymère.

b) Influence de la viscosité du solvant

Trois polyméthacrylates (N° 2,3,4) ont été soumis à l'essai de vibrations de trente minutes à même concentration dans un solvant léger : le tétrahydrofuranne et dans l'huile A. D'après les variations de masses moléculaires déterminées par G.P.C. et portées dans le Tableau X, la diminution de masse moléculaire est plus accentuée dans le milieu fluide T.H.F. que dans le milieu huile.

Pour confirmer l'influence de la viscosité du milieu sur la stabilité mécanique des polymères, un même polyméthacrylate (n° 3) a été ajouté à raison de 10 % de l'additif commercial, dans quatre huiles de même nature, de viscosités différentes. Le pourcentage de perte d'efficacité en cinq et dix minutes est représenté sur la Figure 6 ; les variations sont sensibles : la perte d'efficacité est plus importante dans les huiles très fluides et très visqueuses.

TABLEAU IX

Influence de la nature du solvant sur la stabilité mécanique des polymères

| Polymère | Solvant | Chute de viscosité(%)après essais de vibrations de durées progressives | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 minutes | 10 minutes | 20 minutes | 30 minutes |
| Polyméthacrylate n° 23 | Huile A | 26,5 | 37,6 | 50,0 | 58,0 |
| | Mélange huile A (50%) diester (50%) | 26,4 | 38,8 | 52,2 | 59,1 |
| Copolymère éthylène-propylène n° 33 | Huile A | 4,6 | 6,5 | 10,7 | 12,7 |
| | Mélange huile A (50%) diester (50%) | 3,2 | 6,1 | 10,5 | 13,0 |

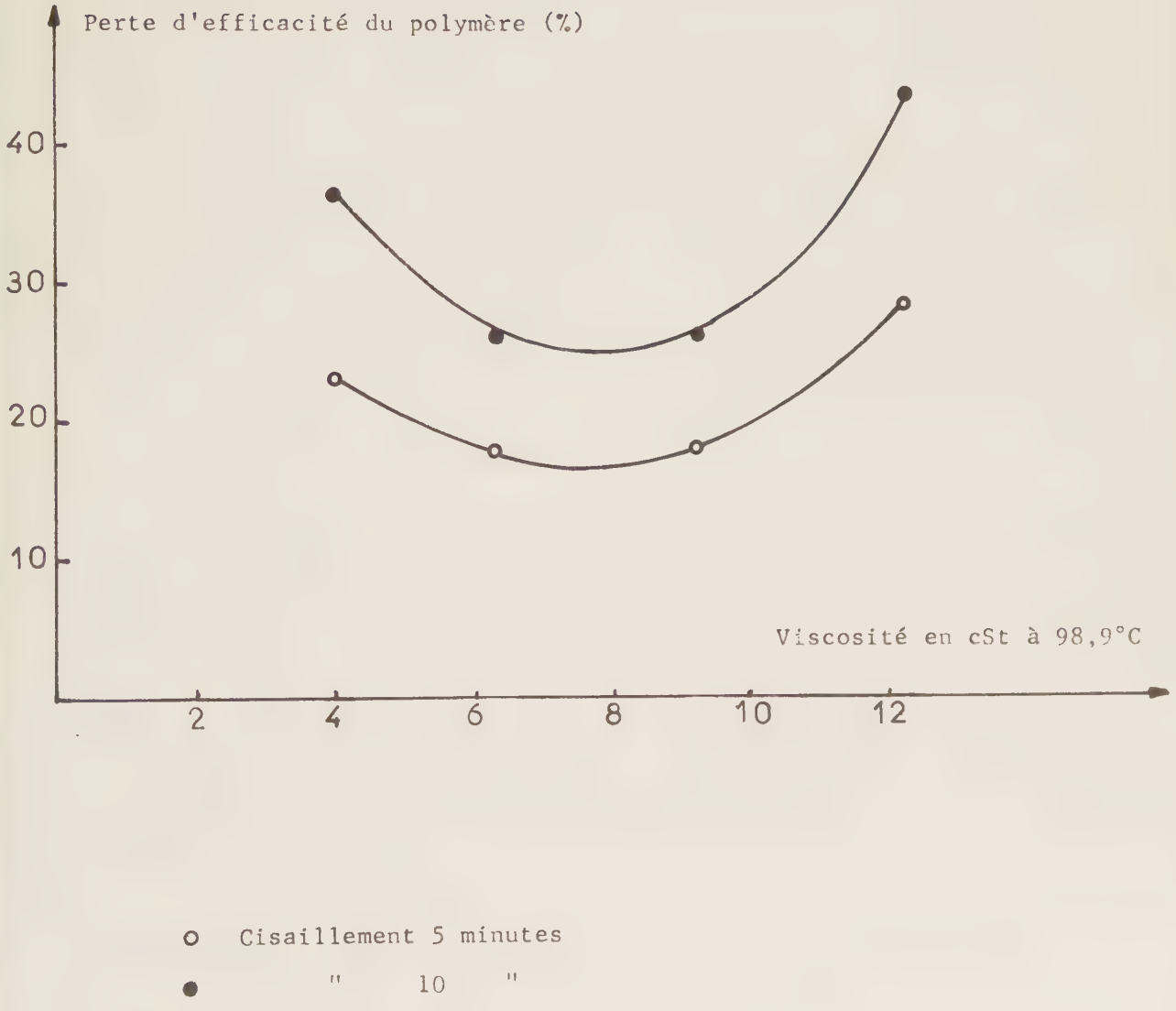
TABLEAU X

Comparaison des masses moléculaires avant et après dégradation mécanique

| Réf. polyméthacrylates | Conditions de mesure | Masses moléculaires (par G.P.C.) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $\overline{Mp}$ | $\overline{Mn}$ | $\overline{Mp}/\overline{Mn}$ |
| 2 | Avant dégradation | 154.000 | 65.600 | 2,35 |
| | Après dégradation dans le T.H.F. | 115.000 | 57.500 | 1,99 |
| | Dans l'huile A | 119.000 | 54.000 | 2,20 |
| 3 | Avant dégradation | 286.000 | 88.000 | 3,25 |
| | Après dégradation dans le T.H.F. | 193.000 | 99.000 | 1,94 |
| | Dans l'huile A | 230.000 | 83.000 | 2,77 |
| 4 | Avant dégradation | 1.130.000 | 125.000 | 9,0 |
| | Après dégradation dans le T.H.F. | 272.000 | 96.000 | 2,50 |
| | Dans l'huile A | 484.000 | 107.000 | 4,56 |

FIGURE 6

Influence de la viscosité du milieu sur la dégradation des polymères en solution



En milieu très fluide, les pelotes statistiques peuvent être de plus grandes dimensions et les coupures de chaînes peuvent se produire plus facilement ; tandis que dans les milieux très visqueux, la flexibilité des molécules se trouve réduite, ce qui les rend mécaniquement plus fragiles.

## D - Effet Weissenberg

L'effet Weissenberg est une propriété des fluides viscoélastiques, relative aux forces exercées perpendiculairement au plan de cisaillement lorsqu'ils sont soumis à une vitesse de déformation élevée. Ces forces normales sont liées à un phénomène de relaxation qui n'apparaît pas dans le cas des fluides seulement visqueux, qui se relaxent en des temps négligeables, ni dans le cas des solides parfaitement élastiques qui ne se relaxent pas.

Le temps de relaxation relatif à une déformation, appliquée à un corps brutalement, et maintenue constante, est le temps que met la contrainte, diminuant progressivement, à atteindre une valeur égale à la contrainte initiale divisée par e .

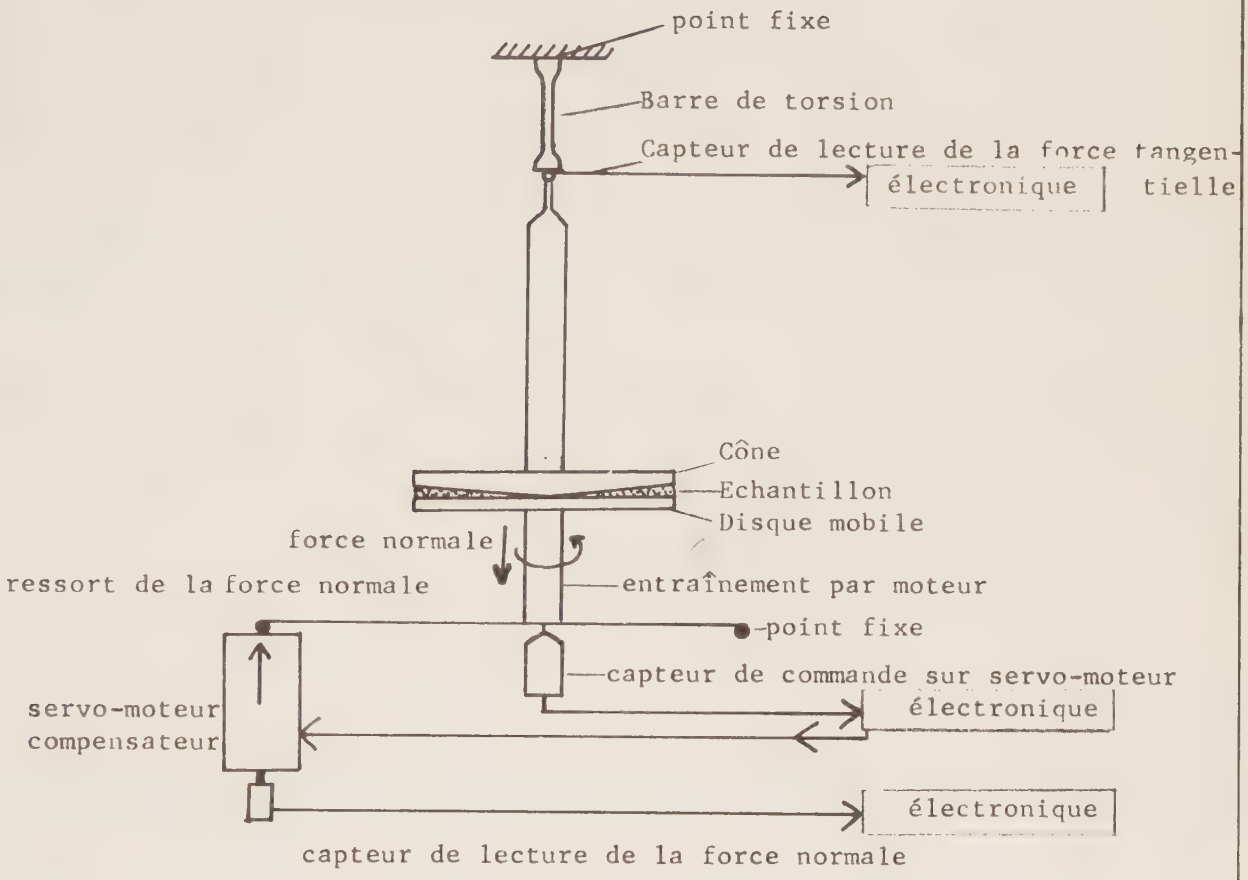
Le rhéogoniomètre de Weissenberg a semblé convenir à une étude des relations propriétés-structures des polyméthacrylates dans ce domaine puisqu'il permet de mesurer les forces de cisaillement tangentielles et normales au sens de l'écoulement ainsi que les temps de relaxation.

### 1 - Méthode expérimentale

Le schéma de principe de l'appareil est donné sur la Figure 7. La cellule de mesure est constituée par un système cône-disque qui permet d'appliquer une vitesse de déformation variable à un échantillon placé entre le disque inférieur et le cône supérieur. Le disque est animé d'un mouvement de rotation ; l'huile transmet un certain couple au cône qui est relié à l'appareil par une barre de torsion. L'axe de cette dernière est muni d'un bras dont le déplacement permet de mesurer le couple à l'aide d'un capteur très sensible. La valeur de ce couple détermine la force tangentielle dûe à la viscosité du fluide. La force normale se traduit par la déformation d'un ressort soutenant le disque inférieur ; cette déformation est compensée par un déplacement vertical du système grâce à un moteur asservi.

Avec cet appareil il est possible d'obtenir des valeurs de vitesse de déformation comprises entre $1,4.10^{-4}$ sec.$^{-1}$ et $1,1.10^{3}$ sec.$^{-1}$.

FIG. 7 - Schéma de principe du rhéogoniomètre de Weissenberg



Les tensions de cisaillement sont déduites de la relation de Newton

$$T = \frac{\eta\, dv}{dz} \eta \dot{\gamma}$$

$\eta$ étant la viscosité en poises

dv étant la vitesse du mouvement en cm/sec.

dz étant la distance entre les plateaux en cm.

$\dot{\gamma}$ étant la vitesse de déformation en $sec.^{-1}$

Dans un système cône-plateau il est possible de déterminer à partir de l'angle intérieur $\alpha$ en degrés et la vitesse angulaire $\beta$ en radians/sec., la vitesse de déformation :

$$\dot{\gamma} = \frac{180}{\pi} \frac{\beta}{\alpha} \quad sec^{-1}$$

Le couple mesuré sur le plateau supérieur de rayon R est:

$$C = \int_0^R 2\pi \eta \dot{\gamma} r^2 dr$$

$$= \frac{2}{3} \pi R^3 \eta \dot{\gamma}$$

d'où l'on peut tirer la viscosité $\eta$ et la tension de cisaillement T qui est lue à un coefficient près sur l'appareil.

La force normale N est également mesurable à un coefficient près sur le rhéogoniomètre.

Les mesures réalisées avec cet appareil permettent aussi la détermination du temps de relaxation donné par la formule

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{N}{\dot{\gamma} T}$$

Cet appareil présente l'inconvénient d'être limité à une vitesse de déformation de $1,1.10^3$ sec.$^{-1}$, ce qui est bien inférieur aux valeurs atteintes dans certaines parties du moteur (notamment sur les paliers de vilebrequin et entre chemises et pistons, où elles s'élèveraient à $10^5$ ou $10^6$ sec.$^{-1}$). En outre, aux plus grandes vitesses, au-delà de $0,9.10^3$sec.$^{-1}$, il peut se produire une centrifugation de l'échantillon de sorte que pratiquement les mesures sont limitées à cette dernière valeur.

D'autre part les effets d'échauffement qui élèvent localement la température de l'huile sont difficilement contrôlables ; aussi la mesure doit-elle être notée dès que les indications se rapprochent d'une valeur d'équilibre.

Les mesures sont faites en discontinu, à vitesse de déformation croissante avec un même échantillon. En fonction de la vitesse de déformation, les forces tangentielles et normales sont représentées en coordonnées logarithmiques sous forme de droites, dont il est intéressant de noter la pente.

Un temps caractéristique est déterminé pour chaque solution en extrapolant les valeurs de temps de relaxation $\lambda$ à vitesse de déformation nulle.

Une anomalie a été constatée avec des solutions concentrées de certains polyméthacrylates de haut poids moléculaire dans une huile minérale (Figure 8) : aux faibles vitesses de déformation la force normale croît régulièrement ; vers 500 à 700 sec.$^{-1}$, cette force normale devient brutalement plus importante, puis continue de croître régulièrement à un niveau plus élevé que précédemment et avec une pente sensiblement égale, tandis que la force tangentielle subit une augmentation plus forte mais progressive. Si ensuite les mesures sont renouvelées aux faibles vitesses de déformation, la force normale conserve un niveau plus élevé que dans les premières mesures. Lorsque ce phénomène se présente les mesures ne sont pas très reproductibles, l'équilibre de la force normale après chaque variation de la vitesse de déformation est difficile à obtenir. Comme le temps de relaxation est calculé à partir de la force normale, nous observons alors également une déviation dans la droite qui représente les variations des temps de relaxation en fonction de la vitesse de déformation (Figure 9).

## 2 - Résultats et discussions

Le Tableau XI présente l'ensemble des résultats obtenus avec plusieurs solutions de polymères ; pour une meilleure comparaison, la plupart de ces solutions ont été amenées à une viscosité comprise entre 530 et 570 centistokes mesurée en capillaire à 20°C qui est la température approximative du laboratoire d'essais. Les forces tangentielles et normales sont données pour une vitesse de déformation de 885 sec.$^{-1}$

FIG. 8 - Représentation des tensions tangentielles et normales en fonction de la vitesse de déformation

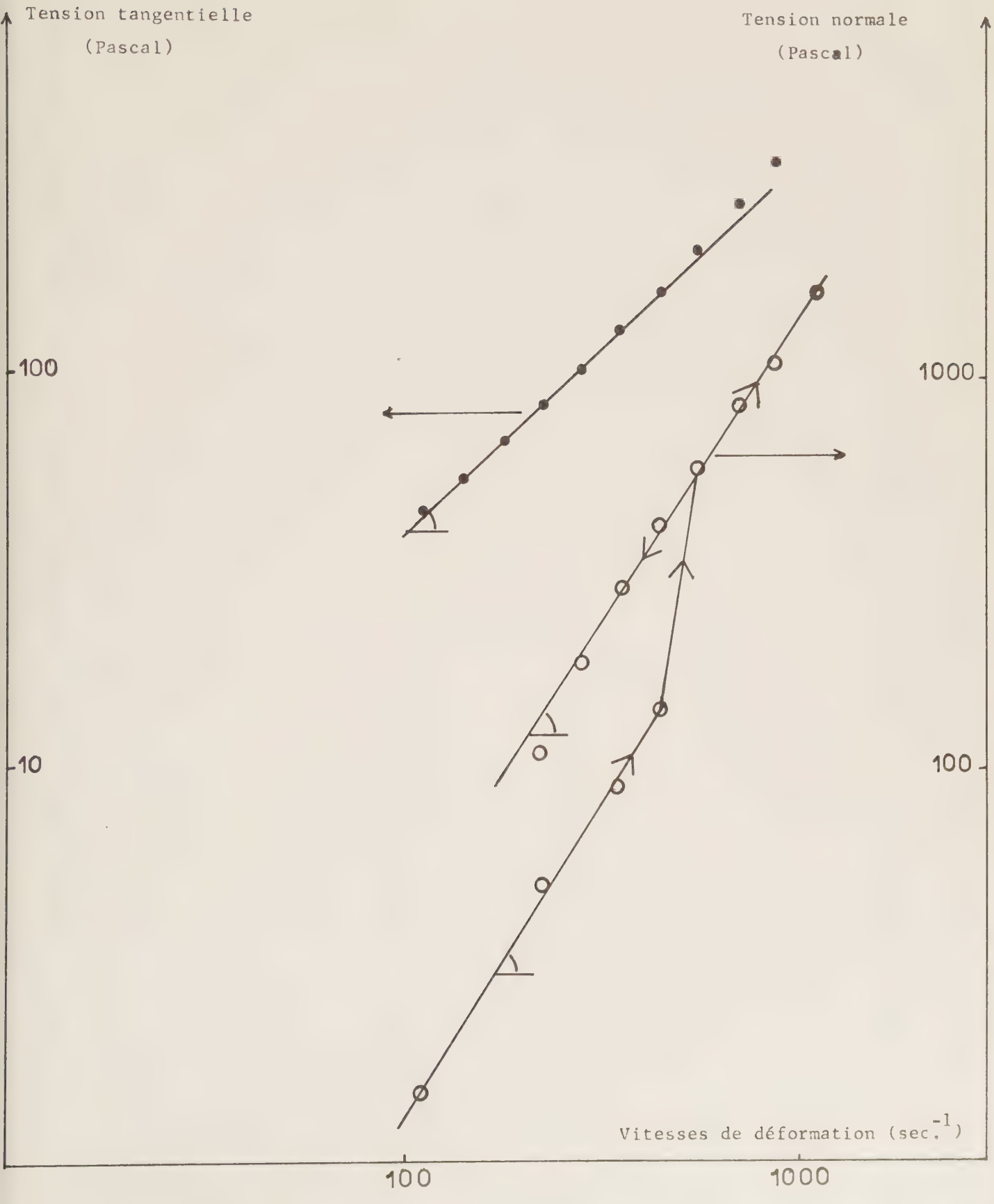


FIG. 9 - Temps de relaxation d'un polymère en solution en fonction de la vitesse de déformation

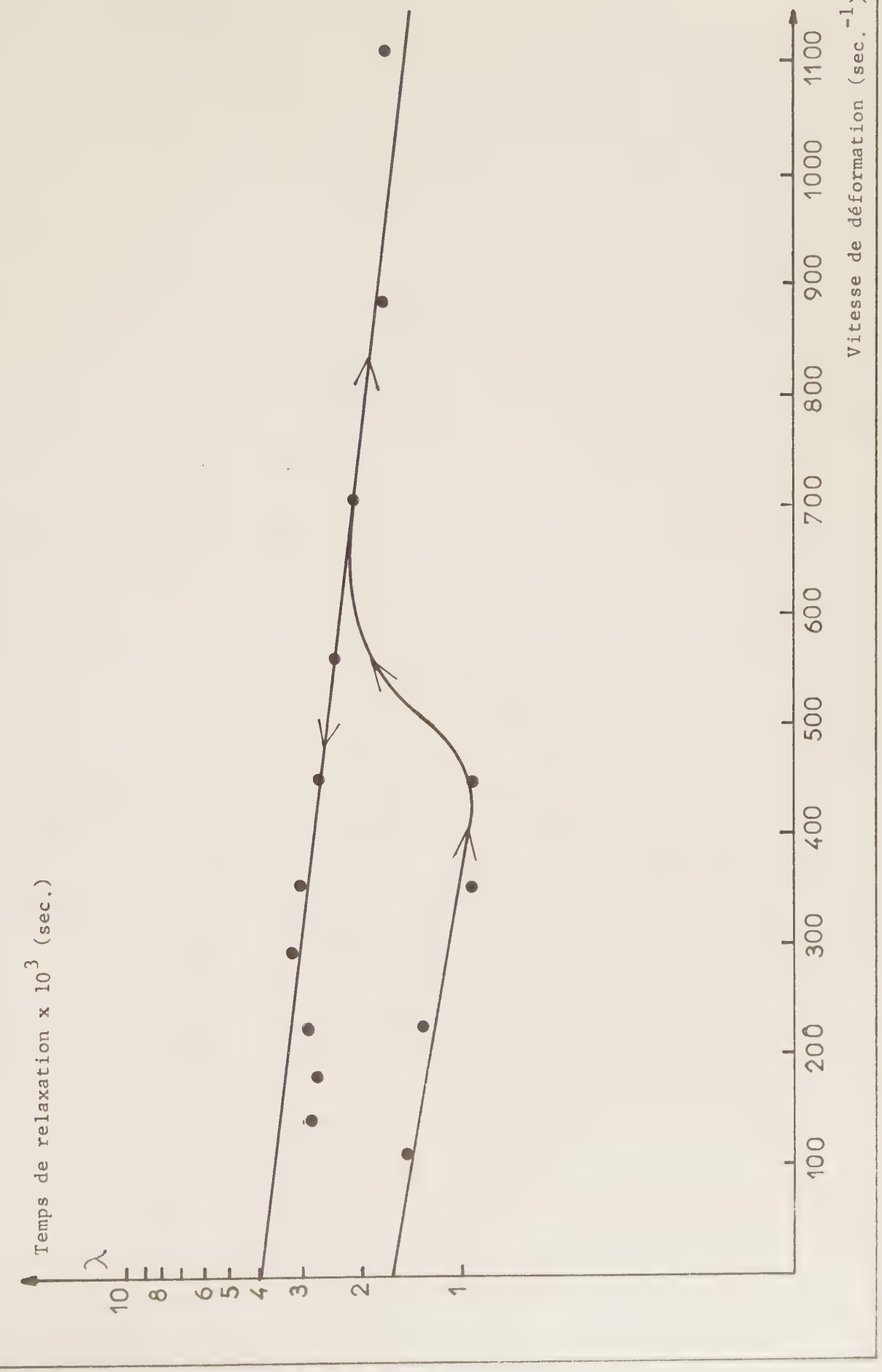


TABLEAU XI

Effet Weissenberg sur des solutions de polymères

| N° essai | Base d'huile | Additif Désignation | Additif $\bar{M}p$ | Viscosité à 20°C (cSt) | Contrainte tangentielle pour 885 sec.$^{-1}$ Pascal | Contrainte tangentielle pour 885 sec.$^{-1}$ Pente | Contrainte normale pour 885 sec.$^{-1}$ Pascal | Contrainte normale pour 885 sec.$^{-1}$ Pente | Temps caractéristique x $10^{+3}$ sec. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 600 N* | 5 % P M A n° 4 | 1.130.000 | 563 | 450 | 0,97 | 65 | 1,60 | 0,15 |
| 2 | 350 N | 9 % " | " | 573 | 360 | 1,02 | 660 | 1,60 | 1,6 |
| 3 | 200 N | 14,8 % " | " | 533 | 350 | 0,94 | 1100 | 1,60 | 4,2 |
| 4 | 100 N | 14,8 % " | " | 263 | 188 | 0,94 | 540 | 2,15 | 2 |
| 5 | 350 N | 14,8 % " | " | 1005 | 580** | variable | 5300** | - | 15 |
| 6 | 600 N | 10 % P M A n° 3 | 286.000 | 557 | 480 | 0,97 | 0 | - | - |
| 7 | 350 N | 17,6 % " | 286.000 | 568 | 470 | 0,97 | 110 | 1,90 | 0,15 |
| 8 | 600 N | 14 % P M A n° 2 | 155.000 | 550 | 480 | 0,97 | 0 | - | - |
| 9 | 600 N | 25 % P M A n° 1 | 92.000 | 553 | 480 | 0,97 | 0 | - | - |
| 10 | 200/350 | 13,5 % P M A n° 9 | 530.000 | 538 | 380 | 0,90 | 200 | 1,47 | 0,55 |
| 11 | 200/350 | 17 % P M A n° 10 | 500.000 | 556 | 420 | 0,93 | 190 | 1,58 | 0,45 |
| 12 | 200/350 | 17 % P M A n° 8 | 560.000 | 571 | 420 | 0,93 | 220 | 1,39 | 0,65 |
| 13 | 600/A 10 | 12,5 % P M A n° 4 | 1.130.000 | 545 | 330 | 0,93 | 430 | 1,18 | 2,3 |
| 14 | 600/A 10 | 14,8 % P M A n° 4 | " | 707 | 430 | 0,89 | 750 | 1,23 | 2,8 |
| 15 | 350 N | 11,4 % P.I.B.n° 33 | 120.000 | 539 | 500 | 0,97 | 220 | 1,45 | 0,42 |
| 16 | 350 N | 10 % C.E.P. n° 34 | 94.000 | 566 | 460 | 0,99 | 160 | 1,51 | 0,35 |

Abréviations : A 10 : adipate d'isodécyle
P M A : polyméthacrylate
P.I.B : polyisobutylène
C.E.P : copolymère éthylène-propylène

* Désignation habituelle des huiles en valeurs de viscosités "secondes Saybolt" à 37,8°C

** Valeurs de contrainte obtenues à 350 sec.$^{-1}$

- Influence de la concentration en polymère

Les essais 1 à 3 montrent que des huiles de même viscosité produisent des forces normales d'autant plus élevées que leur concentration en polymère est plus importante.

- Influence de la viscosité de l'huile

Un polymère ajouté en même concentration à des huiles de viscosités différentes est d'autant plus efficace en force normale que l'huile est plus visqueuse. L'essai n° 5 effectué avec l'huile la plus visqueuse montre une force normale supérieure à 5.000 Pascals pour une vitesse de déformation de 350 $sec^{-1}$ seulement.

Les cinq premiers essais effectués avec un polyméthacrylate de masse moleculaire $\bar{M}_p$ = 1.100.000 ont donné lieu à une élévation brutale de la force normale à partir d'une vitesse de déformation d'autant plus faible que l'huile avait plus tendance à produire une force normale élevée.

- Influence de la masse moléculaire

Les essais 1,6,7,8, 9 effectués sur des huiles amenées à une même viscosité avec des polyméthacrylates de même structure mais de masses moléculaires différentes montrent que la force normale est négligeable jusqu'à une vitesse de déformation de 1000 $sec^{-1}$ lorsque la masse moléculaire du polymère est faible (inférieure à $\bar{M}_p$ = 300.000) quelle que soit la proportion du polymère dans l'huile.

- Influence de la structure des polyméthacrylates

Trois polyméthacrylates ont été choisis de même masse moléculaire mais de structure différente : le polyméthacrylate de l'essai 10 ne renferme que des chaînes latérales dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 12 ; ceux des essais 11 et 12 portent une grande proportion de chaînes latérales de très faible longueur. La force normale est très comparable dans ces trois essais ; mais il n'est pas certain que cette influence de la structure des chaînes latérales reste négligeable à des vitesses de déformation plus élevées.

- Influence de l'affinité du polymère pour le milieu

Les essais 13 et 14 sont relatifs à un polyméthacrylate dans une base mixte (huile minérale et ester de diacide : 50/50) et sont à comparer aux essais n° 2 et 3. Dans les essais 13 et 14 les mesures étaient beaucoup plus reproductibles que dans les essais 2 et 3. Il n'a pas été constaté de variation brutale de la force normale aux vitesses de déformation les plus élevées. Mais la force normale, la pente correspondante et les temps caractéristiques sont un peu inférieurs aux valeurs équivalentes trouvées dans l'huile minérale.

Les essais 15 et 16 qui concernent des polyoléfines en milieu huile minérale ont donné également des mesures très stables. Les forces normales sont plus élevées avec ces polyoléfines qu'avec les polyméthacrylates compte tenu de leurs faibles masses moléculaires.

Remarques

- Le caractère non newtonien des huiles essayées n'est pas sensible à ces valeurs faibles de vitesses de déformation, excepté pour l'huile de l'essai 5 de forte viscosité dont la pente de la force tangentielle en fonction de la vitesse de déformation s'écarte de l'unité à partir de 150 $sec^{-1}$.

Pour les autres essais les valeurs de pente portées sur le tableau sont valables dans le domaine de vitesse de déformation limité à 1000 $sec^{-1}$

- La théorie prévoit que la force normale varie avec le carré de la vitesse de déformation ; or cette loi en pratique n'est pas tout à fait vérifiée puisque, en coordonnées logarithmiques, la pente de la droite relative à la force normale est comprise entre 1 et 2, et en moyenne de 1,5

- Les temps de relaxation de l'ordre de $10^{-3}$ secondes paraissent relativement très élevés.

- Il est difficile d'expliquer les variations brutales de la force normale, observées avec le polyméthacrylate de masse moléculaire très élevée en milieu huile minérale. Il semble que la conformation des macromolécules subisse alors une modification lorsque leur solution concentrée est soumise à une certaine vitesse de déformation. Il faut supposer qu'il se produit dans le milieu une organisation des molécules qui tend à élever les propriétés viscoélastiques de la solution. Il est à noter que cette augmentation brutale de la force normale est accompagnée d'une augmentation plus élevée également de la force tangentielle. Il ne s'agit donc pas d'une modification de la forme des molécules qui pourraient s'orienter dans le sens de l'écoulement, comme cela devrait se produire à vitesse de déformation élevée, car alors la viscosité diminuerait ainsi que la force tangentielle. D'autre part ce phénomène n'apparaît qu'après une durée de rotation du disque de plusieurs dizaines de secondes. Or PETERLIN (32) a constaté des phénomènes analogues qui se manifestaient aussi par une augmentation de viscosité des solutions de polymère de masse moléculaire très élevée à partir d'une certaine vitesse de déformation et après une certaine durée d'application de l'ordre d'une minute. Il explique ce phénomène par l'interpénétration progressive des chaînes latérales des macromolécules qui, conduisant à la formation d'aggrégats moléculaires, donnerait à la solution des propriétés viscoélastiques accrues.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude, d'une part avec un appareil de laboratoire qui permette d'atteindre des vitesses de déformation plus élevées, d'autre part sur palier de moteur où ces phénomènes de force normale doivent conduire à une diminution du coefficient de frottement et de l'usure des pièces.

## E - Pouvoir épaississant des polyméthacrylates dans les huiles

### 1 - Théories

Les additifs polymères ont pour fonction principale d'élever l'indice de viscosité, c'est à dire d'atténuer les variations de viscosité avec la température. Pour compenser les variations importantes de viscosité qu'accusent les huiles minérales, il importe donc que le pouvoir épaississant du polymère soit aussi fort que possible à température élevée et aussi faible que possible à basse température.

Le pouvoir épaississant d'un polymère se caractérise généralement soit par la viscosité réduite $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o \, c}$

$\eta_o$ étant la viscosité du solvant

$\eta$ étant la viscosité de la solution

$\eta_{sp}$ étant la viscosité spécifique

c étant la concentration en grammes par décilitres.

soit par la viscosité inrinsèque $[\eta]$, limite de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro. Cette caractéristique est fondamentale pour un couple polymère-solvant à une température donnée.

A une température donnée le pouvoir épaississant d'un polymère est une fonction complexe de la concentration, de la masse moléculaire, de la structure de la chaîne, du milieu solvant (68).

a) L'influence de la concentration est donnée par la relation de HUGGINS (69)

$$\eta \quad \eta_0(1 + [\eta]\ c + k'[\eta]^2 \quad c^2 + \ldots)$$

qui peut s'écrire de manière simplifiée

$$\frac{\eta sp}{c} = [\eta] + k'\ [\eta]^2\ c$$

ou selon KRAEMER (70)

$$\frac{\ln_{(e)} \eta/\eta_0}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c, \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{2} - k'$$

ou encore selon l'équation de MARTIN (71)

$$\log_{(10)} \left(\frac{\eta Sp}{c}\right) = \log[\eta] + k''\ [\eta]\ c \quad \text{avec } k'' = \frac{k'}{2,303}$$

La constante de HUGGINS k' est en général comprise entre 0,3 et 0,6 suivant la nature du polymère et celle dusolvant.

b) La masse moléculaire du polymère est liée à la viscosité intrinsèque par la formule de MARK-HOUWINCK

$$[\eta] = K\ M^a$$

M est la masse viscosimétrique dans le cas d'un polymère polymoléculaire.

a et K sont des constantes pour un polymère . un solvant et une température données, qui traduisent les caractéristiques thermodynamiques du solvant.

a varie entre 0,5 pour un solvant dit "mauvais" (solvant θ) et 0,8 pour un solvant dit "bon". Cette qualité du solvant intervient dans la sélectivité du pouvoir épaississant, puisqu'elle peut évoluer en fonction de la température, entraînant des variations de viscosité intrinsèque. La valeur de K est maximale lorsque a = 0,5 et décroît lorsque la valeur de a augmente.

c) L'influence de la structure des polymères peut se prévoir à partir des données de la littérature (63) relatives à la loi de Mark pour quelques homopolymères (Tableau XII). Il apparaît notamment que ce sont les polymères linéaires qui ont les viscosités les plus élevées. Ce sont ceux-là même qui ont aussi les chaînes les plus flexibles d'après le calcul des coefficients de rigidité.

d) L'influence du solvant est liée à son degré d'affinité pour le polymère. Les molécules de polyméthacrylates peuvent être représentées par des pelotes statistiques dont les dimensions évoluent en même temps que la viscosité intrinsèque, en fonction des forces d'attraction ou de répulsion, solvant-soluté que l'on a l'habitude de classer sous le nom "d'effet de volume".

En l'absence d'effet de volume, la distance moyenne qui sépare deux points de la chaîne polymérique est donnée par l'écart quadratique moyen

$$\bar{r}_o^2 = l^2 . n$$

où $l$ est la longueur d'une liaison

$n$ est le nombre de liaisons covalentes de la chaîne principale.

Les dimensions de la pelote sont alors minimales et définies par FLORY (72) comme les "dimensions non perturbées". La macromolécule est dite alors en "solvant $\theta$" c'est à dire à la température $\theta$ à laquelle ses dimensions sont minimales dans le solvant considéré (cette définition n'est rigoureusement valable que pour un polymère de masse infinie).

Lorsque l'effet de volume n'est pas nul, les dimensions de la pelote statistique sont plus élevées et fonction d'un coefficient $\alpha$ d'expansion de la molécule , tel que

$$\alpha = \frac{(\bar{r}^2)^{1/2}}{(\bar{r}_o^2)^{1/2}}$$

$\bar{r}^2$ étant l'écart quadratique moyen en bon solvant.

FLORY (72) modifie la relation de Mark en introduisant le coefficient $\alpha^3$; K et a prennent alors leurs valeurs à la température $\theta$ soit $K = K_\theta$ et $a = 0,5$

$$\boxed{[\eta] = K_\theta \; M^{1/2} \; \alpha^3} \quad \text{avec} \quad [\eta]_\theta = K_\theta \; M^{1/2}$$

TABLEAU XII

Viscosités intrinsèques de quelques polymères (de masse Mp = $2.10^5$)

en fonction de la qualité thermodynamique du solvant

| Polymères | Température (°C) | K* $10^5$ dl/g | Qualité du solvant a * | Viscosité intrinsèque (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| Polypropylène atactique | 74 | 182 | 0,50 | 0,81 |
| | 30 | 20,9 | 0,76 | 2,23 |
| Polybutylène atactique | 86,2 | 123 | 0,50 | 0,55 |
| | 70 | 7,34 | 0,80 | 1,28 |
| Polyisobutylène | 25 | 107 | 0,50 | 0,40 |
| | 90 | 12,6 | 0,72 | 0,82 |
| Polystyrolène atactique | 34 | 82 | 0,50 | 0,37 |
| | 30 | 4,9 | 0,794 | 0,79 |
| Polyvinylpyrrolidone | 25 | 74 | 0,50 | 0,33 |
| | 30 | 14 | 0,70 | 0,72 |
| Polyméthacrylate de méthyle | 30 | 104 | 0,50 | 0,33 |
| | 30 | 4,3 | 0,80 | 0,43 |
| Polyméthacrylate d'éthyle | 23 | 47,3 | 0,50 | 0,21 |
| | 23 | 2,83 | 0,79 | 0,436 |
| Polyméthacrylate de n.butyle | 21,5 | 38 | 0,50 | 0,17 |
| | 23 | 1,56 | 0,81 | 0,31 |
| Polyméthacrylate de n.hexyle | 32,6 | 43 | 0,50 | 0,19 |
| | 23 | 2,12 | 0,78 | 0,29 |
| Polyméthacrylate de n.octyle | 16,8 | 26,8 | 0,50 | 0,12 |
| | 23 | 4,47 | 0,69 | 0,20 |
| Polyméthacrylate de n.dodécyle | 13 | 32,2 | 0,50 | 0,144 |
| | 23 | 8,64 | 0,64 | 0,21 |

* a et K paramètres de la formule de Mark-Houwinck.

où $K_\theta = \Phi \left\{ \frac{\bar{r}_o^{\,2}}{M} \right\}^{3/2}$ ( $\Phi$ constante universelle égale à $2{,}5.10^{21}$)

Il donne aussi une autre expression de l'expansion des chaînes, qui est reliée à un paramètre énergétique d'interaction solvant-soluté $\chi$ :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2\,Cm\,(\tfrac{1}{2} - \chi)\,M^{1/2}$$

où $Cm = 1{,}4.\,10^{-24}\,(\frac{\bar{v}^2}{V_1})\,\Phi/K_\theta$

$\bar{v}$ est le volume spécifique partiel du polymère

$V_1$ est le volume molaire du solvant.

Le paramètre $\chi = 0{,}5$ à la température $\theta$

Les interactions solvant-soluté peuvent encore être représentées par le deuxième coefficient du viriel, tiré du développement de la variation de la pression osmotique d'une solution polymérique en fonction de la concentration :

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + A_2 c + \ldots\ldots A_n\, c^{n-1}$$

$A_2$, deuxième coefficient du viriel est égal à zéro à la température $\theta$

e) La température est un facteur très important dans le comportement des polymères en solution :

- A basse température, soit -20°C pour le domaine des huiles lubrifiantes, deux comportements opposés de la macromolécule en solution peuvent intervenir, suivant les interactions solvant-soluté :

1. le polymère est en solvant $\theta$, ses dimensions sont alors minimales, $[\eta]$ est minimal comme le pouvoir épaississant; $\chi = 0{,}5$ et $A_2 = 0$.

2. le polymère est en bon solvant, le coefficient d'expansion de la molécule est maximal, ainsi que la viscosité intrinsèque et le pouvoir épaississant.

- Lorsque la température s'accroît :

$[\eta]$ varie par l'intermédiaire de $\alpha$ dans l'équation de Flory : la variation de $\alpha$ avec la température est donnée par

$$\alpha_5 - \alpha_3 = 2\ Cm\ (\frac{1}{2} - \chi)\ M^{1/2} = 2\ Cm\ \Psi_1\ (1 - \frac{\theta}{T})\ M^{1/2}$$

$\Psi_1$ étant un paramètre d'entropie.

1. Dans le premier cas où le polymère est en solvant θ à basse température, le coefficient d'expansion augmente avec la température le plus rapidement au voisinage de la température θ, les dimensions de la molécule augmentent, ainsi que la viscosité intrinsèque et le pouvoir épaississant ; le paramètre d'interaction diminue et le deuxième coefficient du viriel augmente. Mais lorsque l'expansion de la molécule est maximale, à une certaine température, on est ramené au deuxième cas.

2. Dans le deuxième cas où les dimensions de la molécule sont maximales à basse température, les relations de Flory ne semblent pas pouvoir rendre compte de la diminution de la viscosité intrinsèque trouvée expérimentalement par plusieurs auteurs tels que DELMAS et PATTERSON (73) pour le polyisobutylène dans le pentane entre 0 et 75°C, et pour le polyisobutylène dans l'éther de dibutyle entre 60 et 150°C, BAKAUOVA et ses collaborateurs (74) pour un copolymère de méthacrylate de méthyle et de vinylpyrrolidone dans le chlorobenzène entre 50 et 100°C. DELMAS et PATTERSON (75) reprenant les théories de PRIGOGINE (76) sur les solutions de polymères, admettent l'existence à haute température d'un second point θ appelé la "température critique inférieure de la solution" (inférieure car elle désigne la plus basse valeur du domaine de température où la solution est à deux phases), par opposition à la "température critique supérieure de la solution" qui correspond au premier point θ (Figure 10 a).

L'explication du nouvel accroissement du paramètre énergétique $\chi$ correspondant à l'apparition du second point θ, fait appel à la notion de volume libre des molécules défini par $v_1 = v - v_o$

où $v$ est le volume spécifique du liquide, l'inverse de sa densité et $v_o$ le volume de Van der Waals de la molécule, indépendant de la température.

FIG. 10a* - Diagramme de phase d'une solution de polymère

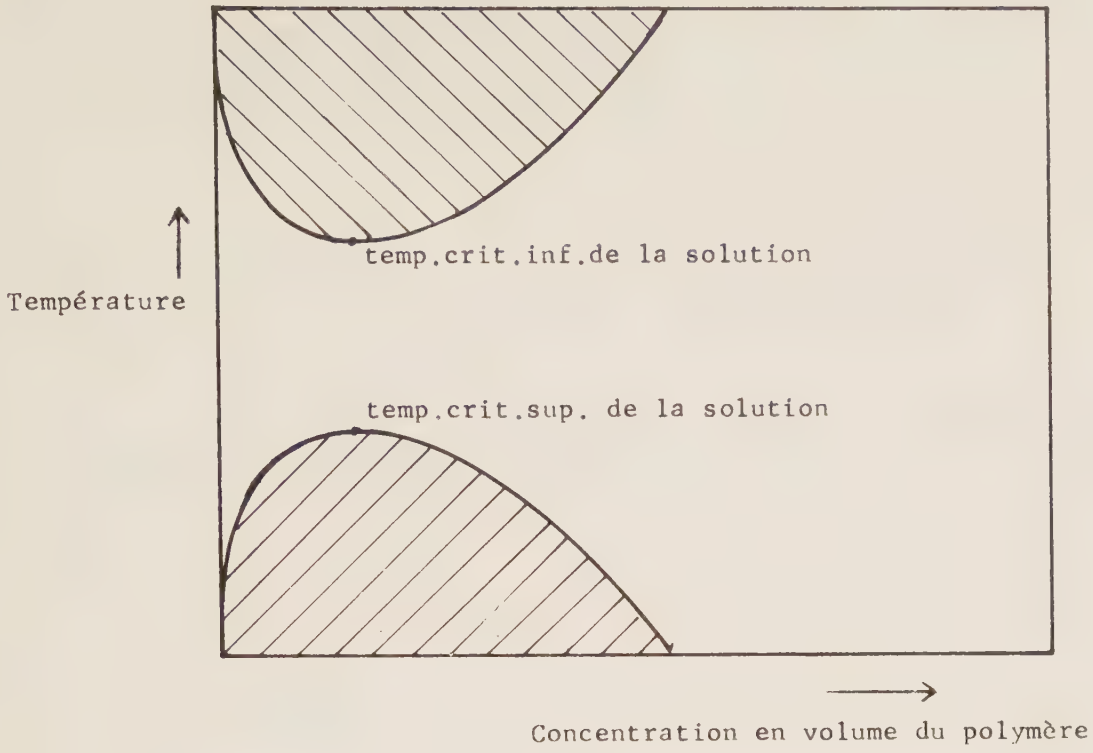
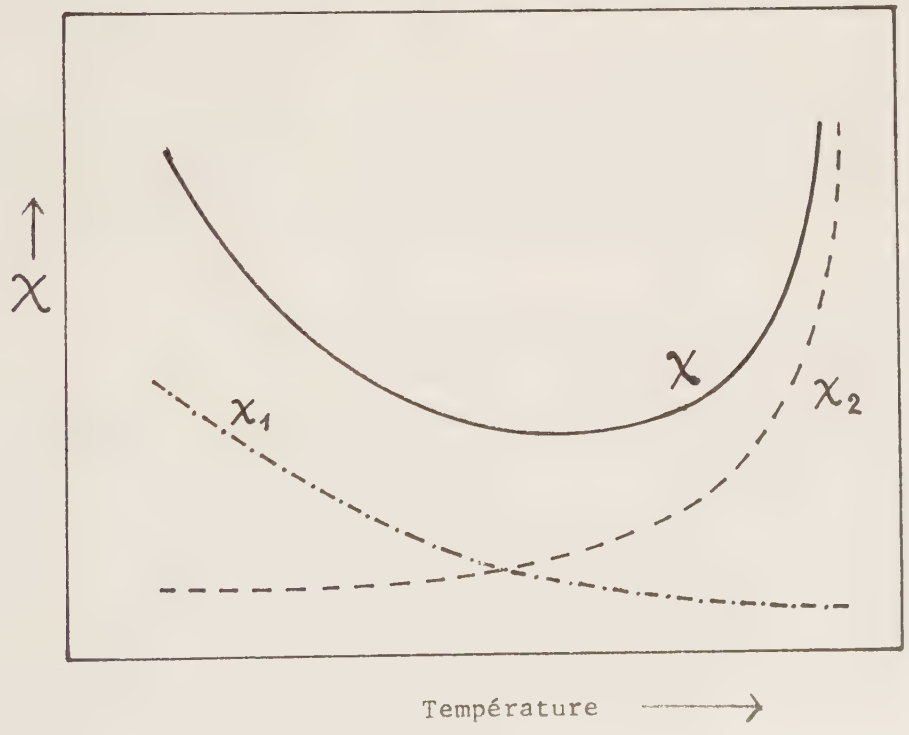



FIG. 10b* - Variations du paramètre de compatibilité entre solvant et polymère, en fonction de la température




tirées de DELMAS et PATTERSON (Réf. 75)

Or, la différence de volume libre entre les molécules de polymères et celles de solvant augmente avec la température (77) et modifie l'incompatibilité entre les molécules, représentée par le paramètre $\chi$. Celui-ci est la somme de deux termes

$$\chi = \chi_1 + \chi_2$$

$\chi_1$ différence d'énergie de contact entre polymère et solvant

$\chi_2$ différence de volume libre entre polymère et solvant.

Lorsque la température augmente, le terme $\chi_1$ décroît de façon continue selon la formule de Flory, tandis que le terme $\chi_2$ croît ; la résultante $\chi$ passe donc par un minimum, comme le montre la Figure 10 b.

## 2 - Etude des viscosités réduites des polyméthacrylates dans les huiles

Le pouvoir épaississant des polyméthacrylates dans les huiles, en fonction de la température a fait l'objet d'une première étude en viscosité réduite, pour une concentration de polymère telle qu'elle corresponde aux compositions moyennes des huiles multigrades actuelles, soit environ 4 % de polymère pur.

Il a été vérifié avec le polymère référencé 19 sur le Tableau I, dans l'huile A du tableau V que jusqu'à une concentration de 4 % en polymère la relation de Huggins relative aux solutions diluées est applicable, comme le montre la Figure 11. L'extrapolation à concentration nulle conduit à une viscosité intrinsèque de 0,318 dl/g.

### a) Influence de la structure des polyméthacrylates

Pour tous les polyméthacrylates qui ont été analysés et les polyméthacrylates de synthèse anionique ainsi que deux polyoléfines, la viscosité réduite a été mesurée entre 0° et 150°C dans l'huile hydrogénée C du tableau V, d'indice de viscosité 100. Les résultats sont présentés dans le Tableau XIII, et illustrés par la Figure 12 pour quelques uns de ces polymères. Ces courbes montrent que dans cette huile, l'expansion des molécules de polyméthacrylates est maximale pour une température comprise entre 100 et 150°C ; sur le Tableau XIII les rapports de sélectivité du pouvoir épaississant en fonction de la température ont été calculés dans le domaine de rempérature où les courbes sont croissantes, soit pour tous les polymères entre 0 et 98,9°C. Pour les polyoléfines l'expansion est maximale à basse température.

FIGURE 11

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration

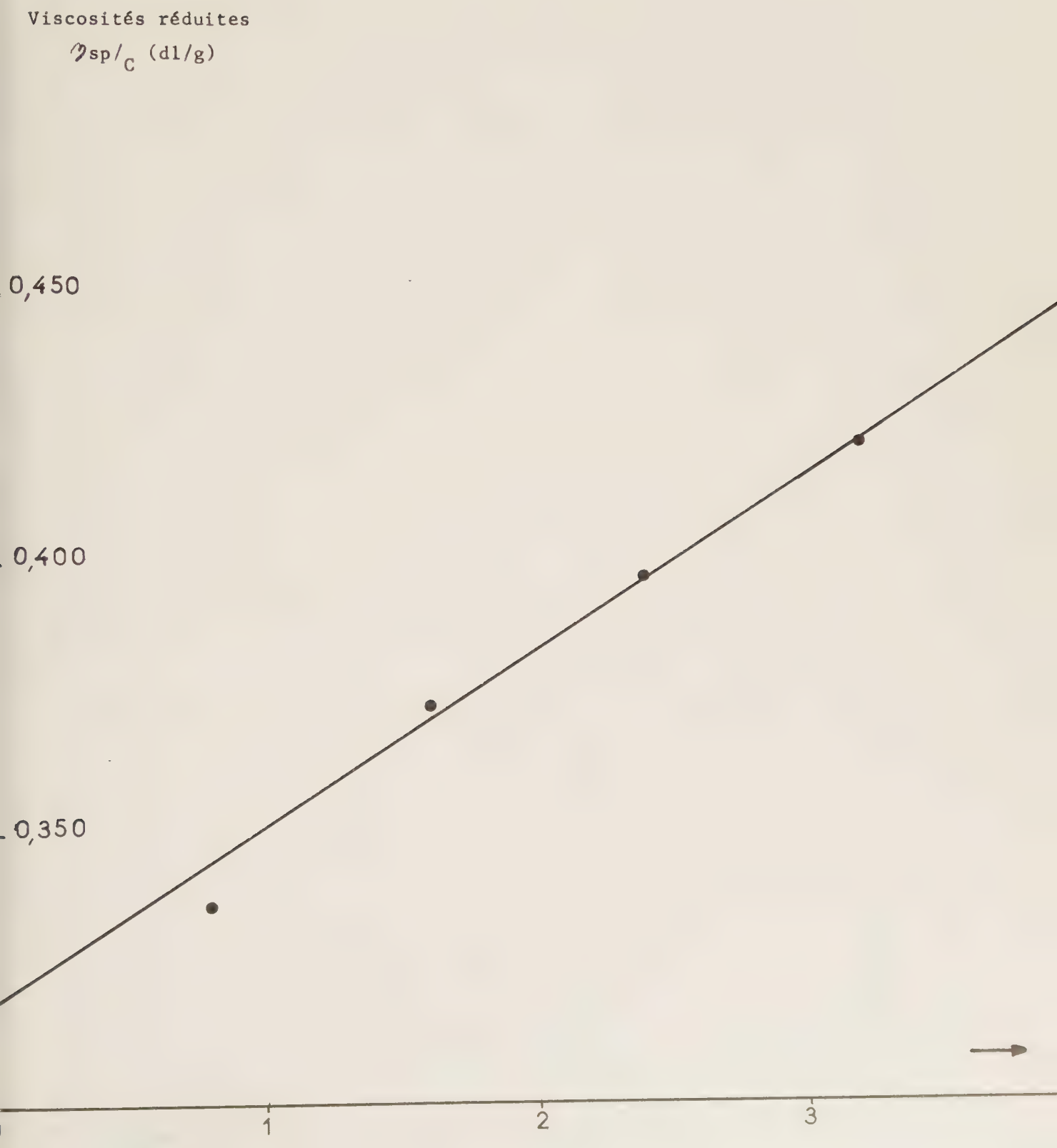
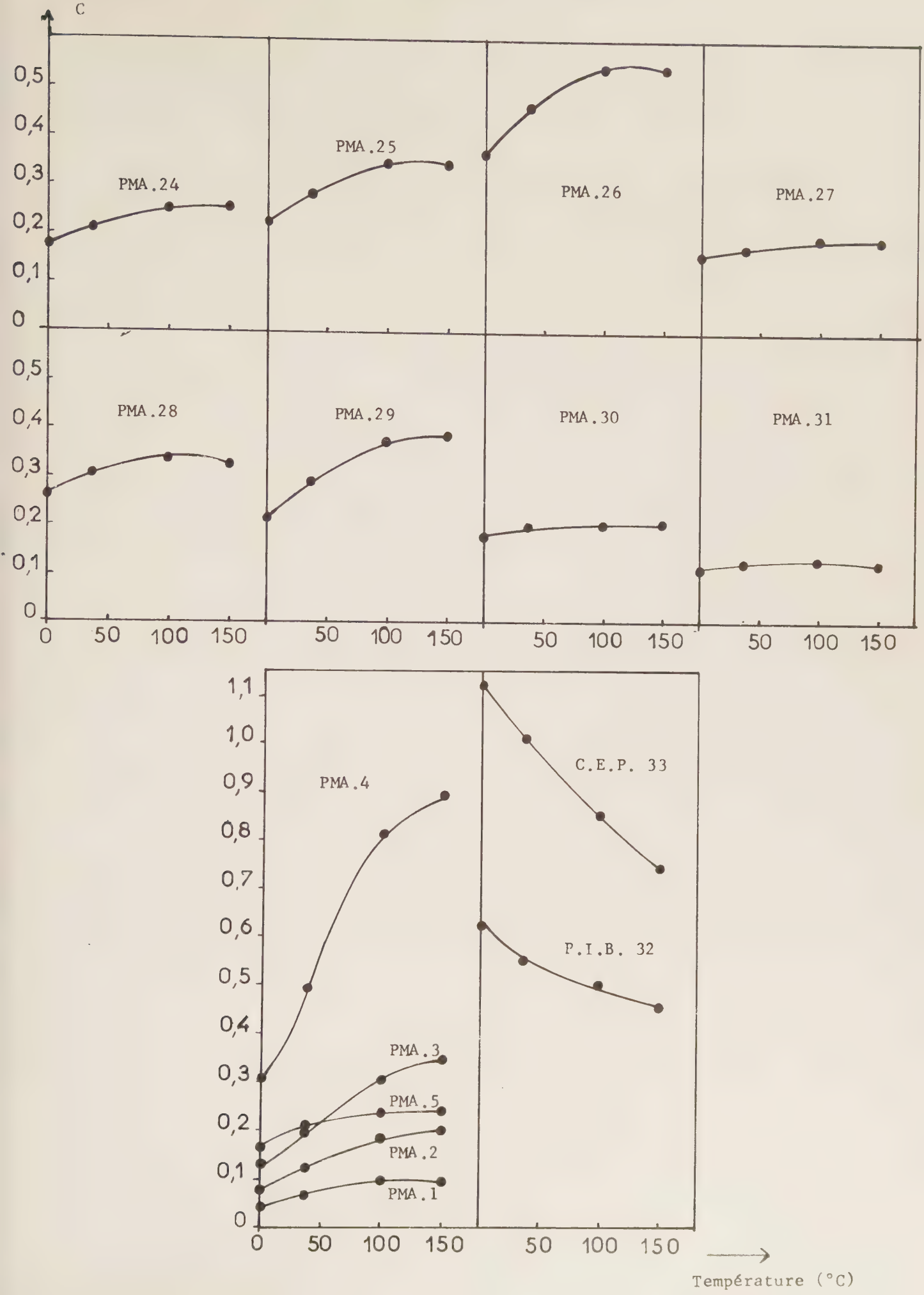


TABLEAU XIII - Viscosités réduites des polymères en fonction de la température

| Réf. polymères | Composition en radicaux alcoyles (% molaire) | | | | | | | | | | | | | | Masse molec. $\bar{M}p \cdot 10^{-3}$ | Polymolécul. $\bar{M}p/\bar{M}n$ | Viscosité réduite (dl/g) | | | | Sélectiv. entre 0 et 98,9°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{15}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | Cm | | | 0°C | 37,8°C | 98,9°C | 150°C | |
| POLYMETHACRYLATES INDUSTRIELS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | 55 | 1,8 | 0,043 | 0,066 | 0,094 | 0,094 | 2,19 |
| 2 | 26 | | | | | | | 33 | | 19 | | 16 | 6 | 10,5 | 155 | 2,4 | 0,079 | 0,122 | 0,185 | 0,200 | 2,34 |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 286 | 3,2 | 0,130 | 0,196 | 0,305 | 0,345 | 2,35 |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | 1130 | 9,0 | 0,307 | 0,493 | 0,811 | 0,892 | 2,64 |
| 5 | | | | | | | | 48 | | 28 | | 15 | 9 | 13,7 | 170 | 2,6 | 0,166 | 0,210 | 0,236 | 0,238 | 1,42 |
| 6 | | 62 | | | | 2 | | 10 | | 5 | | 7 | 14 | 8,2 | 800 | 4,2 | 0,218 | 0,360 | 0,510 | 0,520 | 2,34 |
| 7 | | | | | | | | 61 | | 21 | | 7 | 11 | 13,4 | 665 | 2,8 | 0,350 | 0,480 | 0,530 | 0,530 | 1,51 |
| 8 | | 52 | | 3 | | 5 | | 7 | 7 | 7 | 4 | 6 | 9 | 8,7 | 560 | 4,5 | 0,238 | 0,380 | 0,470 | 0,430 | 1,97 |
| 9 | | | | | | | | 54 | | 18 | | 11 | 17 | 13,8 | 530 | 4,8 | 0,300 | 0,360 | 0,390 | 0,410 | 1,30 |
| 10 | | 34 | 1 | 29 | | 14 | | 3 | | 1 | | 6 | 12 | 8,8 | 500 | 4,5 | 0,219 | 0,310 | 0,410 | 0,450 | 1,87 |
| 11 | | 39 | 17 | | | | | 20 | | 8 | | 7 | 9 | 8,8 | 475 | 3,9 | 0,228 | 0,310 | 0,390 | 0,410 | 1,71 |
| 12 | 26 | | | | | | | 31 | | 23 | | 11 | 8 | 10,4 | 400 | 4,0 | 0,152 | 0,230 | 0,350 | 0,400 | 2,30 |
| 13 | 8 | 58 | | | | | | 16 | | 6 | | 5 | 7 | 7,2 | 392 | 3,1 | 0,162 | 0,250 | 0,330 | 0,370 | 2,03 |
| 14 | | 47 | | | | | | 8 | 10 | 9 | 5 | 8 | 13 | 9,8 | 300 | 2,9 | 0,157 | 0,250 | 0,320 | 0,300 | 2,04 |
| 15 | 20 | | | | | | | 36 | | 23 | | 12 | 9 | 11,4 | 270 | 2,9 | 0,171 | 0,230 | 0,320 | - | 1,87 |
| 16 | 43 | | | | | | | 16 | 9 | 11 | 4 | 6 | 11 | 8,6 | 234 | 2,5 | 0,072 | 0,110 | 0,170 | - | 2,36 |
| 17 | | 50 | | | | | | 10 | 7 | 9 | 5 | 7 | 12 | 9,4 | 185 | 2,7 | 0,147 | 0,190 | 0,230 | 0,240 | 1,56 |
| 18 | 8 | 2 | 1 | | | | | 62 | | 23 | | 4 | | 11,5 | 79 | 2,0 | 0,074 | 0,110 | 0,130 | - | 1,75 |
| POLYMETHACRYLATES DE SYNTHESE ANIONIQUE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | 100 | | | | | | | | | | | 150 | 1,62 | 0,176 | 0,210 | 0,250 | 0,255 | 1,42 |
| 25 | | | | | 100 | | | | | | | | | | 320 | 1,88 | 0,225 | 0,284 | 0,347 | 0,345 | 1,54 |
| 26 | | | | | | 100 | | | | | | | | | 588 | 1,56 | 0,368 | 0,465 | 0,545 | 0,543 | 1,48 |
| 27 | | | | | | | 100 | | | | | | | | 94 | 1,25 | 0,160 | 0,175 | 0,194 | 0,192 | 1,21 |
| 28 | | | | | | | | 100 | | | | | | 12 | 240 | 1,34 | 0,260 | 0,305 | 0,336 | 0,325 | 1,29 |
| 29 | | 50 | | | | | | 50 | | | | | | 8 | 263 | 1,06 | 0,212 | 0,289 | 0,374 | 0,385 | 1,76 |
| 30 | | | | | | | | 50 | | 50 | | | | 13 | 111 | 1,29 | 0,177 | 0,197 | 0,202 | 0,204 | 1,14 |
| 31 | | 50 | | | | | | | | | | 50 | | 10 | 58 | 1,24 | 0,110 | 0,121 | 0,127 | 0,120 | 1,15 |
| POLYISOBUTYLENE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | | | | | | | | | 125 | 3 | 0,622 | 0,548 | 0,500 | 0,455 | 0,80 |
| COPOLYMERE EHTYLENE-PROPYLENE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | | | 94 | 2,7 | 1,12 | 1,01 | 0,85 | 0,74 | 0,76 |

FIG. 12 - Variations de la viscosité réduite en fonction de la température



Ces courbes montrent également que les deux paramètres importants pour la fonction épaississante des polyméthacrylates sont la masse moléculaire et la structure des radicaux alcoyles sur les chaînes latérales.

La masse moléculaire apparaît comme le facteur prépondérant du pouvoir épaississant des polyméthacrylates à toutes les températures, comme le montrent les figures 13 et 14 sur lesquelles sont portées les viscosités réduites à 0°C et 98,9°C en fonction des masses moléculaires en coordonnées logarithmiques. Les copolymères 1 à 4 de même structure et de masse moléculaire croissante sont bien alignés sur ces figures. Ceci est en relation avec la loi de Mark-Houwinck bien que celle-ci ne s'applique qu'aux viscosités intrinsèques.

La Figure 15 qui représente la sélectivité du pouvoir épaississant entre 0 et 98,9°C en fonction des masses moléculaires montre également la dépendance de ces deux caractéristiques.

L'augmentation de la sélectivité avec la masse moléculaire peut s'expliquer par une expansion des chaînes d'autant plus forte que la masse est plus élevée ; cette expansion dépend en effet de la température $\theta$ qui est d'autant plus basse que la masse est plus faible ; et nous pensons que les molécules de grande masse qui sont plus proches de leurs dimensions minimales à 0°C accroissent leurs dimensions avec la température plus fortement que les masses les plus faibles.

L'influence de la longueur moyenne des chaînes latérales sur le pouvoir épaississant est plus faible que celle de la masse moléculaire. Néanmoins les figures 13 à 15 la mettent en évidence. Par exemple les polymères 2 et 5 de masse moléculaire voisine, ont une teneur égale en chaînes latérales hexadécyles et octadécyles, mais une partie des dodécyles et tétradécyles contenue dans le polyméthacrylate n° 5 est remplacée par des méthyles dans le polyméthacrylate n° 2 ; or ce dernier est le moins épaississant des deux, ce qui tend à montrer que les chaînes latérales de grande longueur sont favorables au pouvoir épaississant ; ceci s'explique par une affinité plus grande des plus longues chaînes pour le milieu, donc par des dimensions plus grandes. Les différences de viscosité réduites entre les courtes et les longues chaînes étant beaucoup plus nettes à basse qu'à haute température, il en résulte que la sélectivité du pouvoir épaississant est plus élevée dans le cas des chaînes latérales de faible longueur, ce qui est favorable pour l'amélioration de l'indice de viscosité des huiles. Mais la proportion des chaînes latérales de faible longueur est limitée par la compatibilité entre le polymère et l'huile à basse température. Le compromis semble bien réalisé pour une composition telle que celle des polymères 1 à 4.

FIG. 13 - Viscosités réduites à 0°C en fonction des masses moléculaires

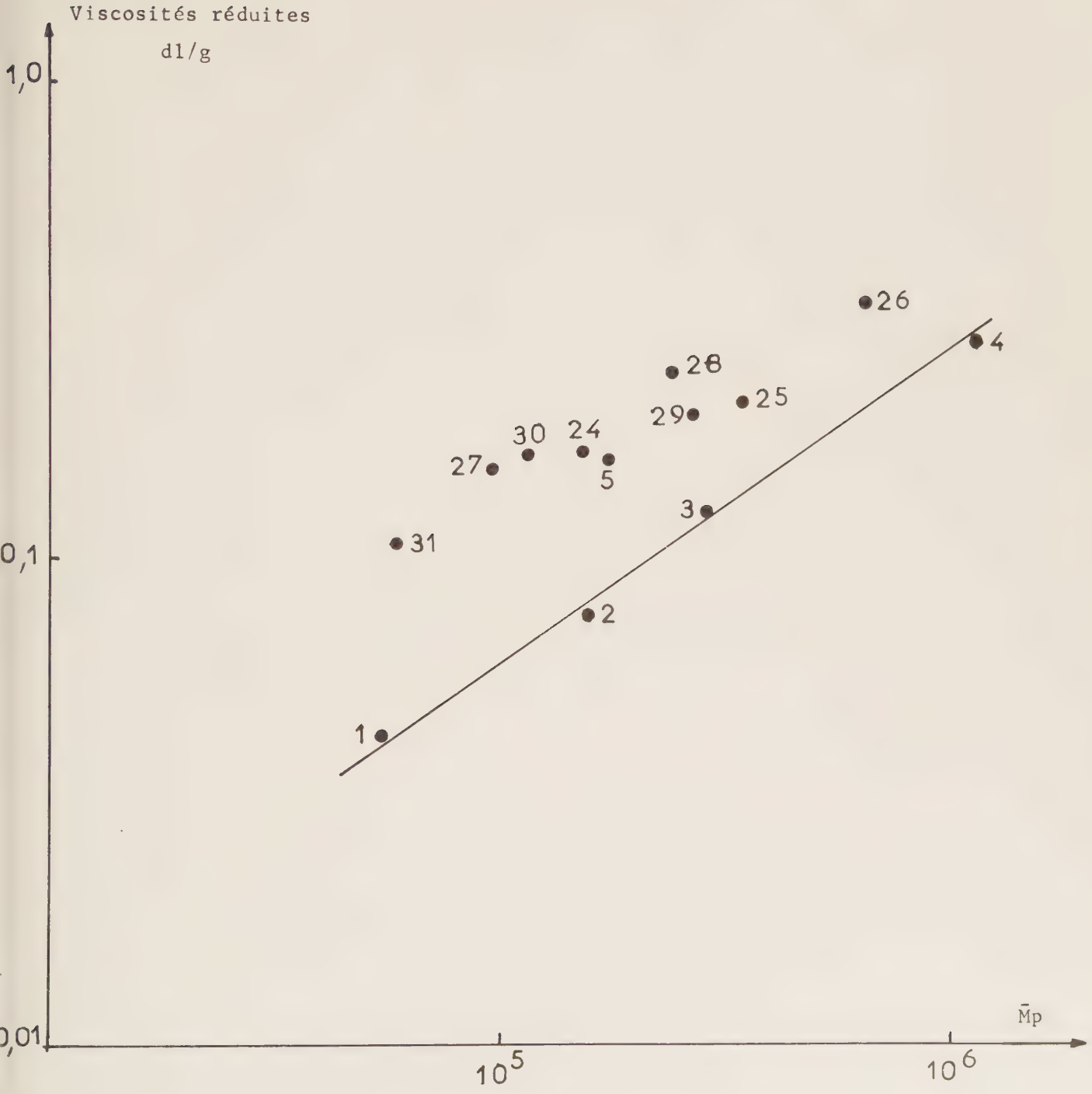


FIG. 14 - Viscosités réduites à 98,9°C en fonction des masses moléculaires

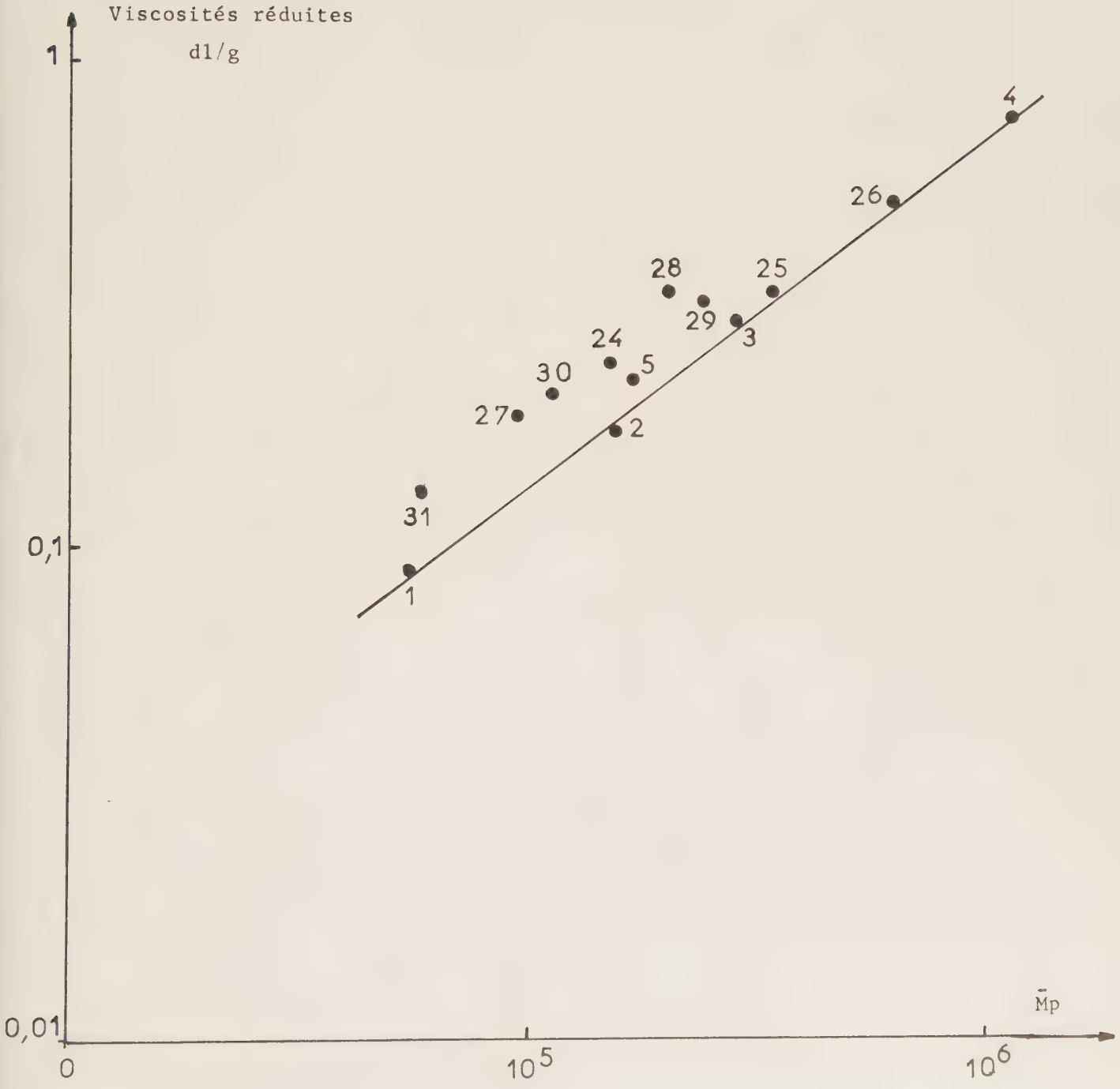
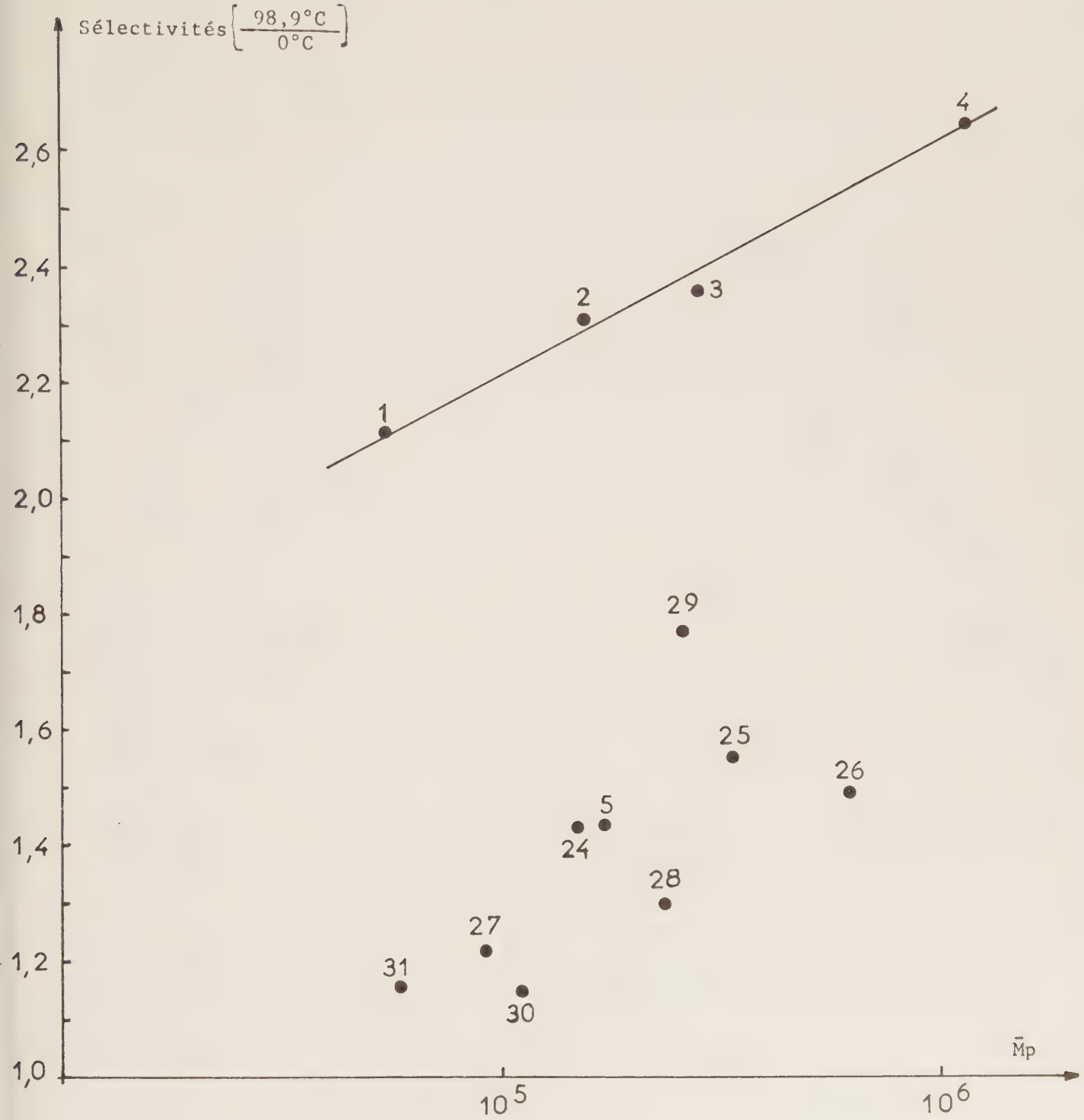


FIG. 15 - Sélectivités du pouvoir épaississant entre 98,9°C et 0°C en fonction des masses moléculaires



Pour expliquer cette influence favorable sur la sélectivité du pouvoir épaississant en fonction de la température, exercée par les chaînes latérales courtes, nous pensons que les dimensions moyennes du polymère consitué uniquement par des chaînes latérales égales ou supérieures au dodécyle sont, à basse température, très supérieures aux dimensions en solvant θ. Par contre les molécules de poymère renfermant une certaine proportion des premiers termes sont proches de leurs dimensions minimales puisqu'elles se trouvent au voisinage de la température θ. Lorsque la température augmente le facteur d'expansion croît plus rapidement pour le second polymère que pour le premier. Ceci est en accord avec l'expression théorique donnée précédemment pour la variation du coefficient d'expansion avec la température.

Remarque

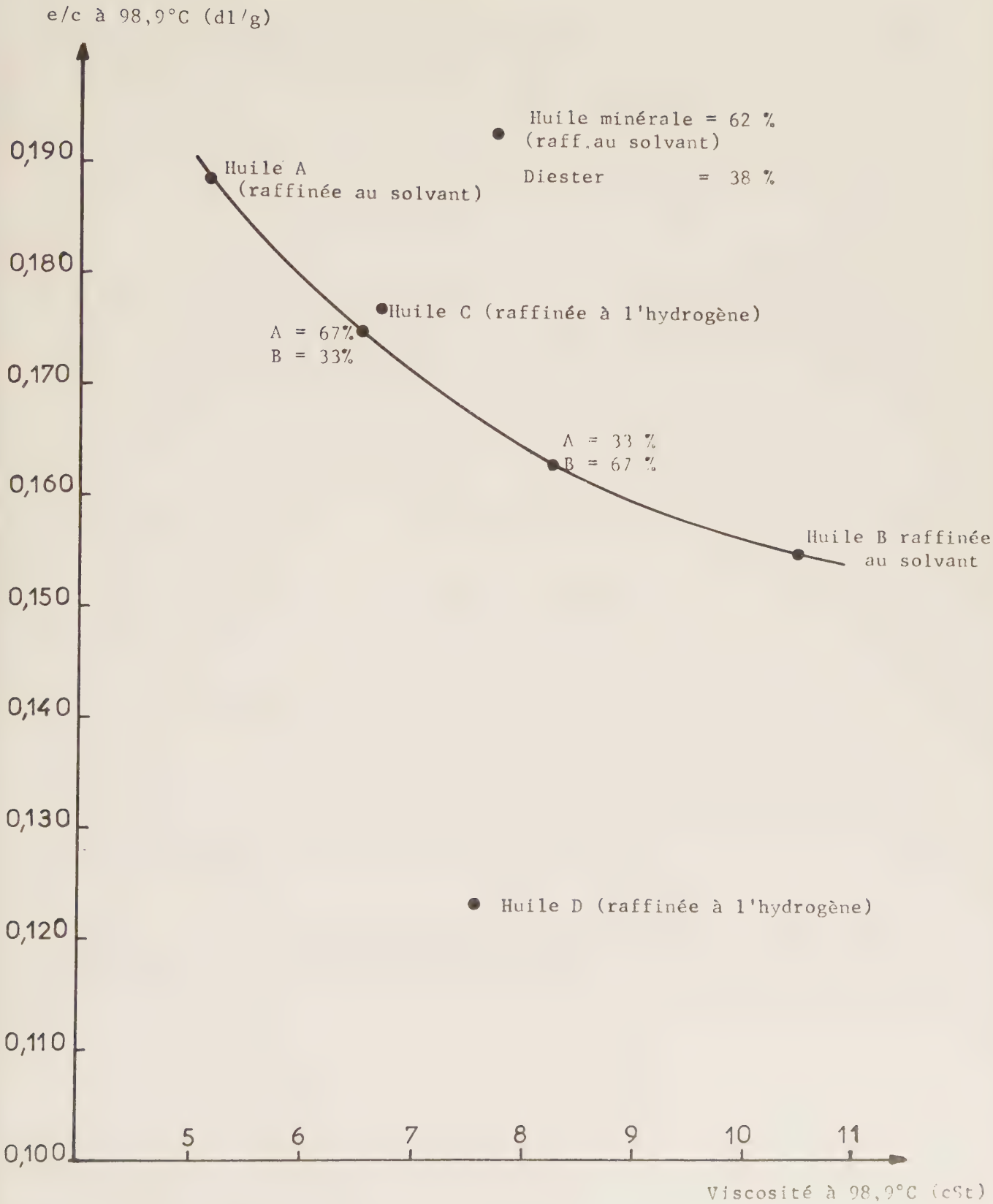
Dans le cas des polymères d'oléfines : polyisobutylène et copolymère statistique éthylène-propylène, les valeurs de viscosités réduites diminuent lorsque la température augmente ; à basse température les dimensions des macromolécules sont maximales en raison de l'affinité réciproque des molécules de polymère et d'huile, et la décroissance de la viscosité réduite s'explique par le raisonnement de DELMAS et PATTERSON (73).

b) Influence du solvant sur la viscosité réduite

Les deux huiles A et B raffinées par solvants et de structure assez voisine comme le montrent les caractéristiques portées sur le Tableau V, ont été mélangées en proportions variables pour obtenir quatre huiles de viscosités croissantes de 5,16 cSt à 10,5 cSt mesurées à 98,9°C. Il leur a été ajouté 10 % du polyméthacrylate industriel n° 19 (soit 4 % de produit pur). La Figure 16 montre que les valeurs de viscosités réduites décroissent lorsque la viscosité de l'huile croît.

Sur la même figure ont été portées les valeurs de viscosités réduites déterminées avec le même polymère dans des huiles raffinées par hydrogénation (C et D du Tableau V), ainsi que dans une huile renfermant 62 % d'huile minérale et 38 % d'ester : sébaçate de triméthyl-hexyle. Dans toutes ces huiles de structure moyenne très différente le pouvoir épaississant d'un même polymère varie de façon sensible : parmi les huiles minérales, l'indice de viscosité élevé qui traduit leur tendance paraffinique est défavorable au pouvoir épaississant du polyméthacrylate ; par contre les structures oxygénées de l'ester se trouvent plus épaissies, car le polymère se trouve alors en "bon solvant".

FIG. 16 - Influence du solvant sur la viscosité réduite



### 3 - Etudes des viscosités intrinsèques et du deuxième coefficient du viriel des polymères dans des milieux divers

Les résultats précédents relatifs aux variations de viscosités réduites avec la température en fonction de la composition du copolymère et de la nature de l'huile, ainsi que les courbes présentées dans la littérature, concernant les variations des dimensions des molécules de polymères en solution, nous ont incité à poursuivre cette étude sur des bases plus fondamentales, à l'aide de déterminations de viscosités intrinsèques, d'osmométrie et de diffusion de lumière.

#### a) Viscosimétrie

Le but de cette étude est de comparer le comportement de polyméthacrylates d'affinité différente pour les hydrocarbures et d'une polyoléfine dans des solvants hydrocarbonés appartenant aux trois familles chimiques qui composent les huiles minérales : alcanes, cyclanes alcoylés, aromatiques alcoylés, de façon à examiner l'influence relative de chacune de ces familles sur le pouvoir épaississant des polymères en fonction de la température.

Comme polymères nous avons choisi :

- un polyméthacrylate de nonyle, le premier de la série qui soit suffisamment miscible aux huiles hydrogénées (n° 25).

- un polyméthacrylate de dodécyle qui présente la meilleure compatibilité avec tous les hydrocarbures (n° 28) ; en effet les plus longues chaînes latérales donnent des polyméthacrylates cristallisés.

- un copolymère statistique éthylène-propylène, dont la composition molaire comprend 57 % d'éthylène et 43 % de propylène (n° 33).

Comme solvants nous avons utilisé trois hydrocarbures purs :

le dodécane, le dodécylcyclohexane et le dodécylbenzène, ainsi que deux huiles minérales : l'huile raffinée par solvants : A, et l'huile raffinée par l'hydrogène de tendance paraffinique prononcée : D.

Les viscosités sont déterminées en tubes Ubbelohde entre 0 et 100°C sur des solutions de concentrations inférieures à 2,5 grammes par décilitre ; les concentrations sont corrigées pour chaque valeur de température.

Les viscosités intrinsèques sont évaluées en prenant la moyenne des ordonnées à l'origine des droites représentatives des relations de

HUGGINS $$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

et de KRAEMER $$\frac{\ln \eta/\eta_0}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c$$

Pour une meilleure précision, les valeurs de $[\eta]$ sont calculées par la méthode des moindres carrés. Les valeurs de k' et $\beta$ sont également déterminées. A titre d'exemple la Figure 17 montre les droites obtenues dans la détermination de $[\eta]$, k' et $\beta$ pour le polyméthacrylate de nonyle dans le dodécane. L'ensemble des valeurs de $[\eta]$, k' et $\beta$ en fonction de la température est donné sur

le Tableau XIV et la Figure 18 pour le polyméthacrylate de nonyle
" XV " 19 " " de dodécyle
" XVI " 20 " le copolymère éthylène-propylène

Pour le polyméthacrylate de nonyle dans le dodécylcyclohexane et le dodécylbenzène, la variation de $[\eta]$ en fonction de la température se présente sous la forme de courbes en S avec un minimum situé près de 20°C et un maximum entre 50° et 80°C. Il est à remarquer que le minimum et le maximum sont plus rapprochés pour le dodécylbenzène que pour le dodécylcyclohexane. Les valeurs de $[\eta]$ sont comprises entre 0,25 et 0,40. En milieu huile, $[\eta]$ varie de façon continue, mais ses valeurs sont plus faibles que dans les solvants purs : soit 0,10 à 0,30.

Pour le polyméthacrylate de dodécyle, les courbes ont même allure générale que pour le polymère précédent, mais les écarts dans les valeurs de $[\eta]$ avec les différents solvants sont moins grands et les changements de pente n'apparaissent plus avec le dodécylcyclohexane ; ils sont sensibles mais moins nets avec le dodécylbenzène.

Les courbes obtenues avec le copolymère éthylène-propylène sont très différentes des précédentes. La viscosité intrinsèque décroît régulièrement lorsque la température croît et c'est dans le dodécane qu'elle est le plus élevée. En outre les écarts entre les valeurs de viscosité intrinsèque dans les deux autres solvants et les deux huiles sont plus faibles que dans le cas des polyméthacrylates.

FIG. 17 - Détermination de la viscosité intrinsèque du polyméthacrylate de nonyle dans le dodécane

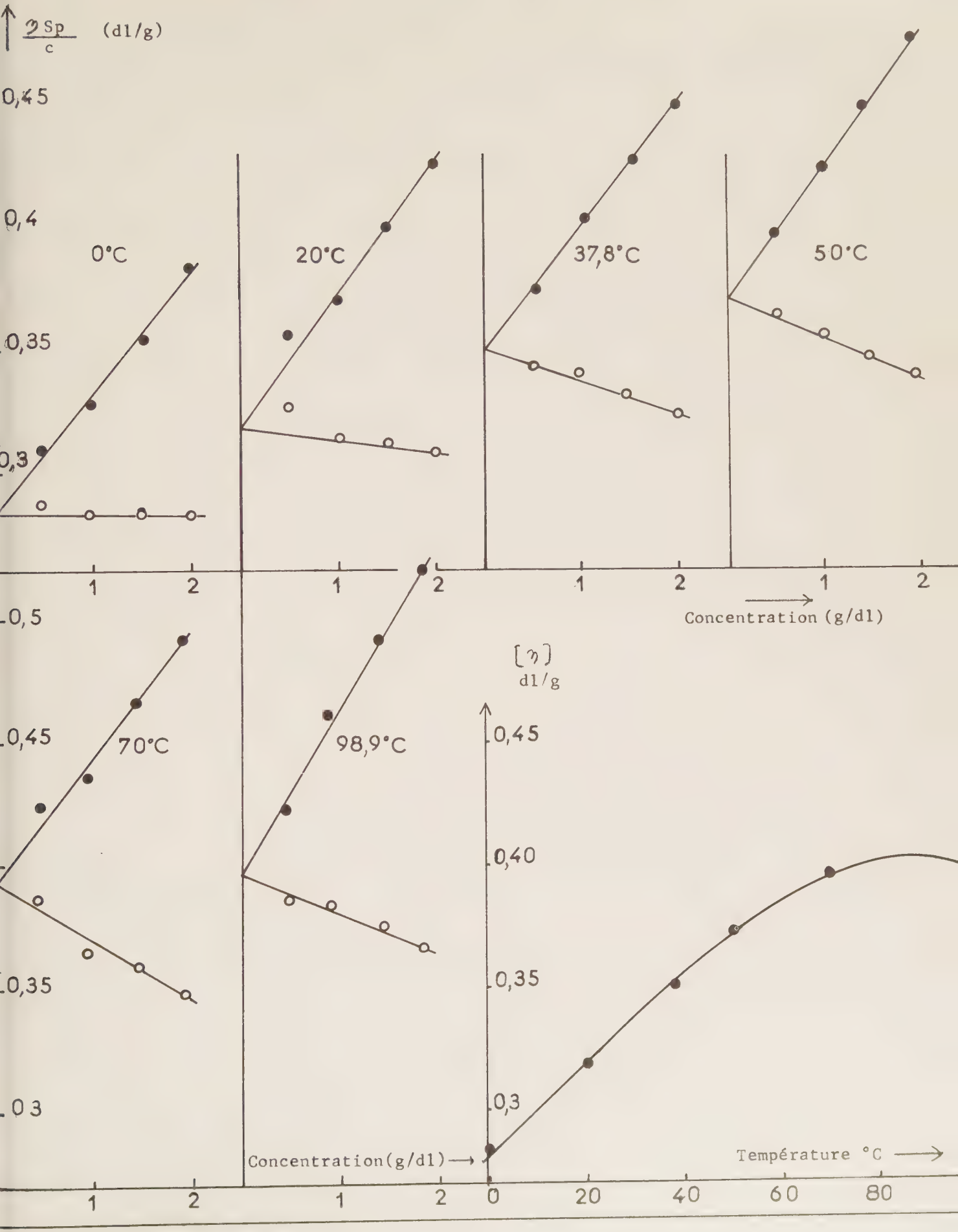


TABLEAU XIV

Viscosités intrinsèques du polyméthacrylate de nonyle dans différents solvants

| Solvants | Caractéristiques | 0°C | 20°C | 37,8°C | 50°C | 70°C | 98,9°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dodécane | $[\eta]$ | 0,283 | 0,318 | 0,350 | 0,371 | 0,394 | 0,396 |
| | k' | 0,62 | - | 0,41 | 0,39 | 0,32 | 0,45 |
| | $\beta$ | 0,24 | - | 0,12 | 0,13 | 0,17 | 0,10 |
| Dodécylcyclohexane | $[\eta]$ | 0,250 | 0,258 | 0,298 | 0,329 | 0,390 | 0,382 |
| | k' | 0 46 | 0,72 | 0,53 | 0,43 | 0,25 | 0,34 |
| | $\beta$ | 0,10 | -0,02 | 0,07 | 0,11 | 0,19 | 0,15 |
| Dodécylbenzène | $[\eta]$ | 0,388 | 0,371 | 0,387 | 0,419 | 0,417 | 0,410 |
| | k' | 0,39 | 0,49 | 0,40 | 0,32 | 0,37 | 0,38 |
| | $\beta$ | 0,13 | 0,09 | 0,12 | 0,16 | 0,13 | 0,13 |
| Huile A raffinée au solvant | $[\eta]$ | 0,198 | 0,230 | 0,250 | 0,260 | 0,282 | 0,288 |
| | k' | 0,64 | - | 0,46 | - | - | 0,35 |
| | $\beta$ | -0,03 | - | 0,09 | - | - | 0,15 |
| Huile D raffinée à l'hydrogène | $[\eta]$ | 0,056 | 0,121 | 0,162 | 0,178 | 0,200 | 0,220 |
| | k' | - | 1,33 | 0,58 | 0,59 | - | 0,54 |
| | $\beta$ | - | -0,5 | 0 | -0,01 | - | 0,04 |

FIG. 18 - Variation des viscosités intrinsèques avec la température pour le polyméthacrylate de nonyle

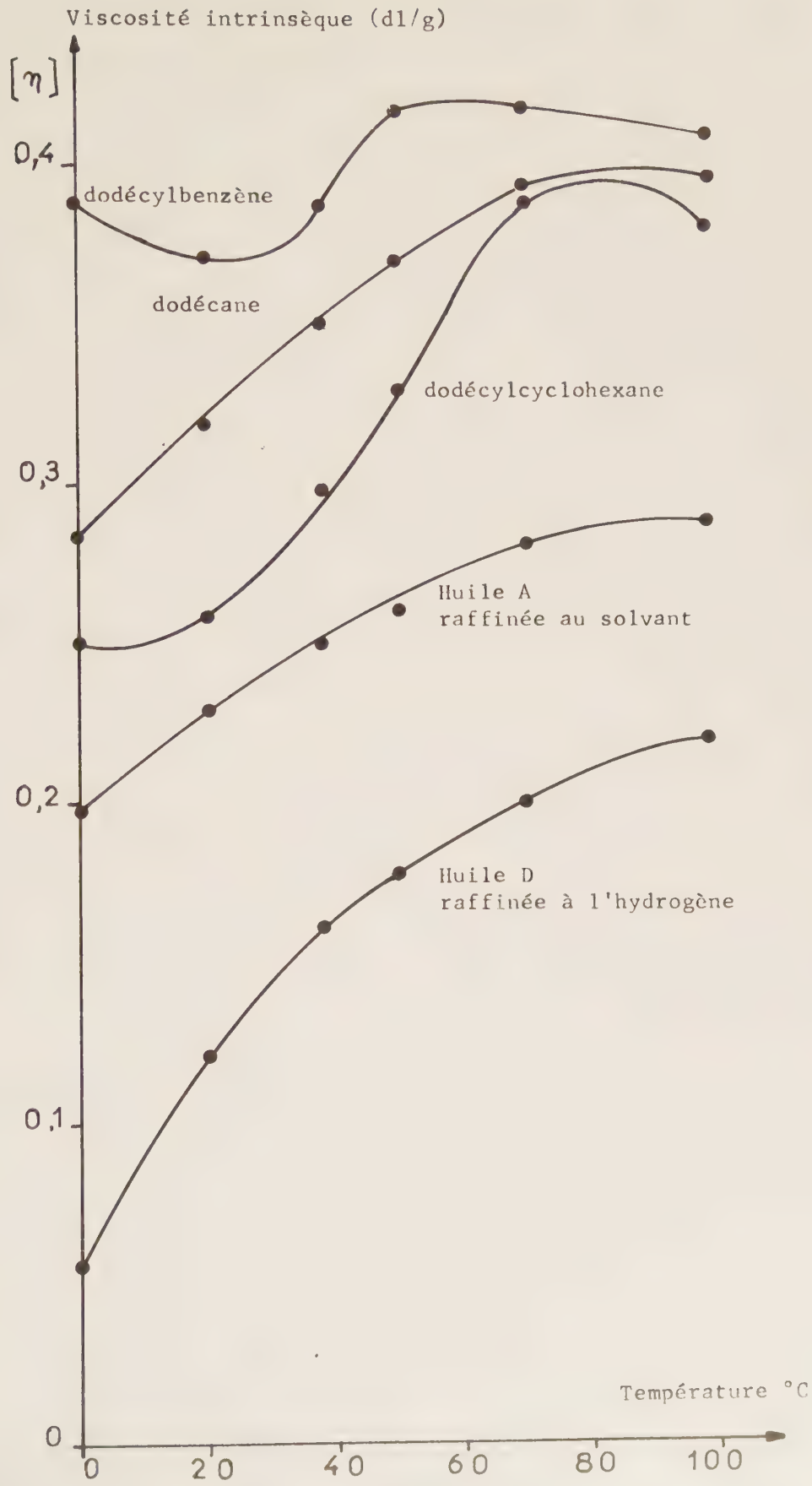


TABLEAU XV

Viscosités intrinsèques du polyméthacrylate de dodécyle dans différents solvants

| Solvants | Caractéristiques | 0°C | 20°C | 37,8°C | 50°C | 70°C | 98,9°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dodécane | $[\eta]$ | 0,310 | 0,333 | 0,344 | 0,358 | 0,370 | 0,385 |
| | k' | 0,48 | - | 0,42 | 0,37 | - | - |
| | $\beta$ | 0,08 | - | 0,11 | 0,14 | - | - |
| Dodécylcyclohexane | $[\eta]$ | 0,281 | - | 0,337 | 0,352 | 0,372 | 0,357 |
| | k' | 0,50 | - | 0,35 | 0,31 | - | 0,47 |
| | $\beta$ | 0,08 | - | 0,15 | 0,16 | - | 0,10 |
| Dodécylbenzène | $[\eta]$ | 0,365 | - | 0,364 | 0,366 | 0,395 | 0,361 |
| | k' | 0,40 | - | 0,44 | 0,50 | 0,36 | 0,55 |
| | $\beta$ | 0,12 | - | 0,11 | 0,09 | 0,14 | 0,07 |
| Huile A raffinée au solvant | $[\eta]$ | 0,260 | 0,270 | 0,290 | 0,297 | 0,300 | 0,308 |
| | k' | 0,34 | - | 0,29 | 0,33 | 0,40 | - |
| | $\beta$ | 0,16 | - | 0,19 | 0,16 | 0,12 | - |
| Huile D raffinée à l'hydrogène | $[\eta]$ | 0,177 | 0,200 | 0,222 | 0,227 | 0,248 | 0,265 |
| | k' | 0,64 | 0,59 | 0,35 | - | 0,40 | - |
| | $\beta$ | -0,05 | 0 | 0,15 | - | 0,12 | - |

FIG. 19- Variations des viscosités intrinsèques avec la température pour le polyméthacrylate de dodécyle

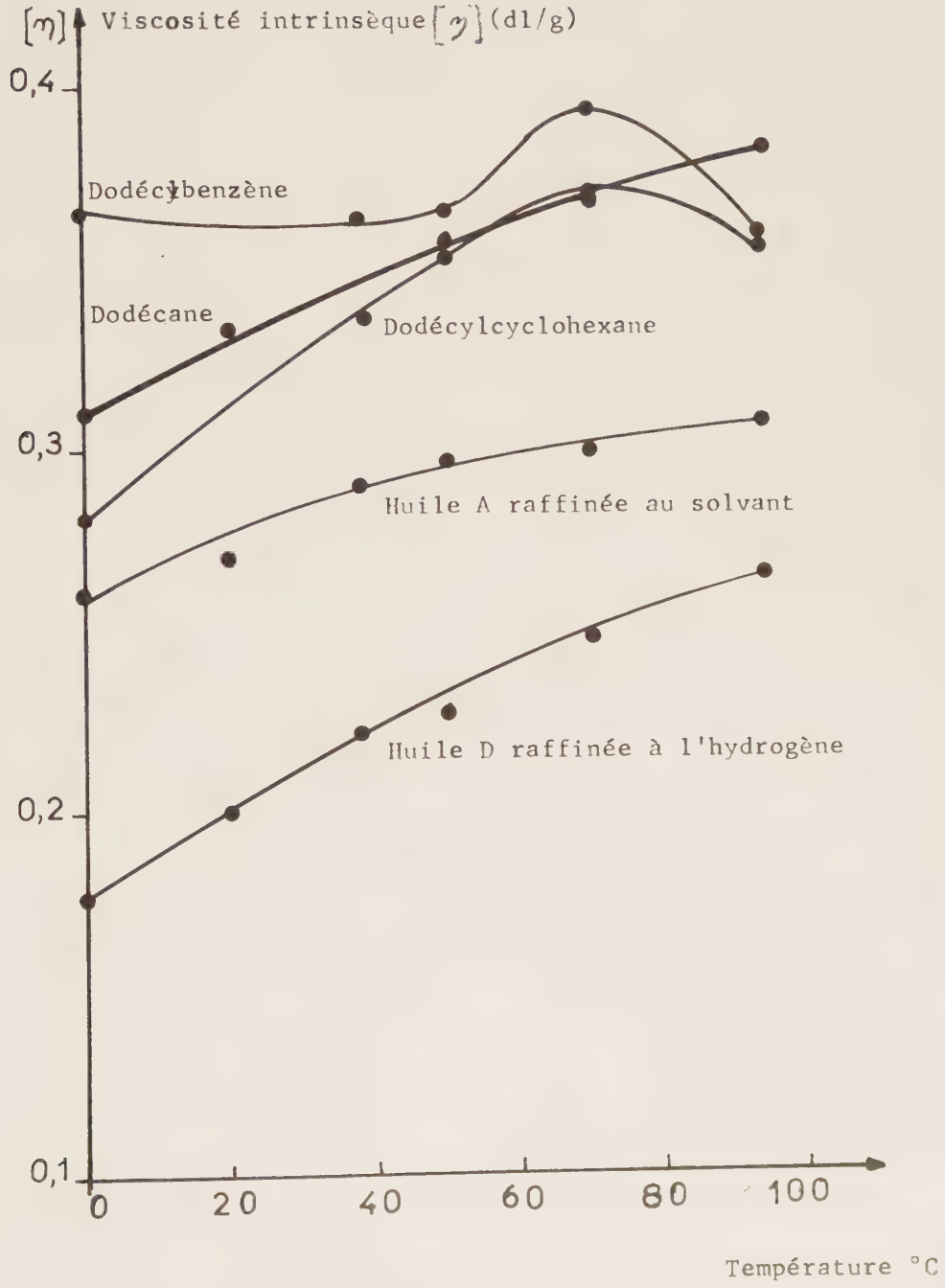
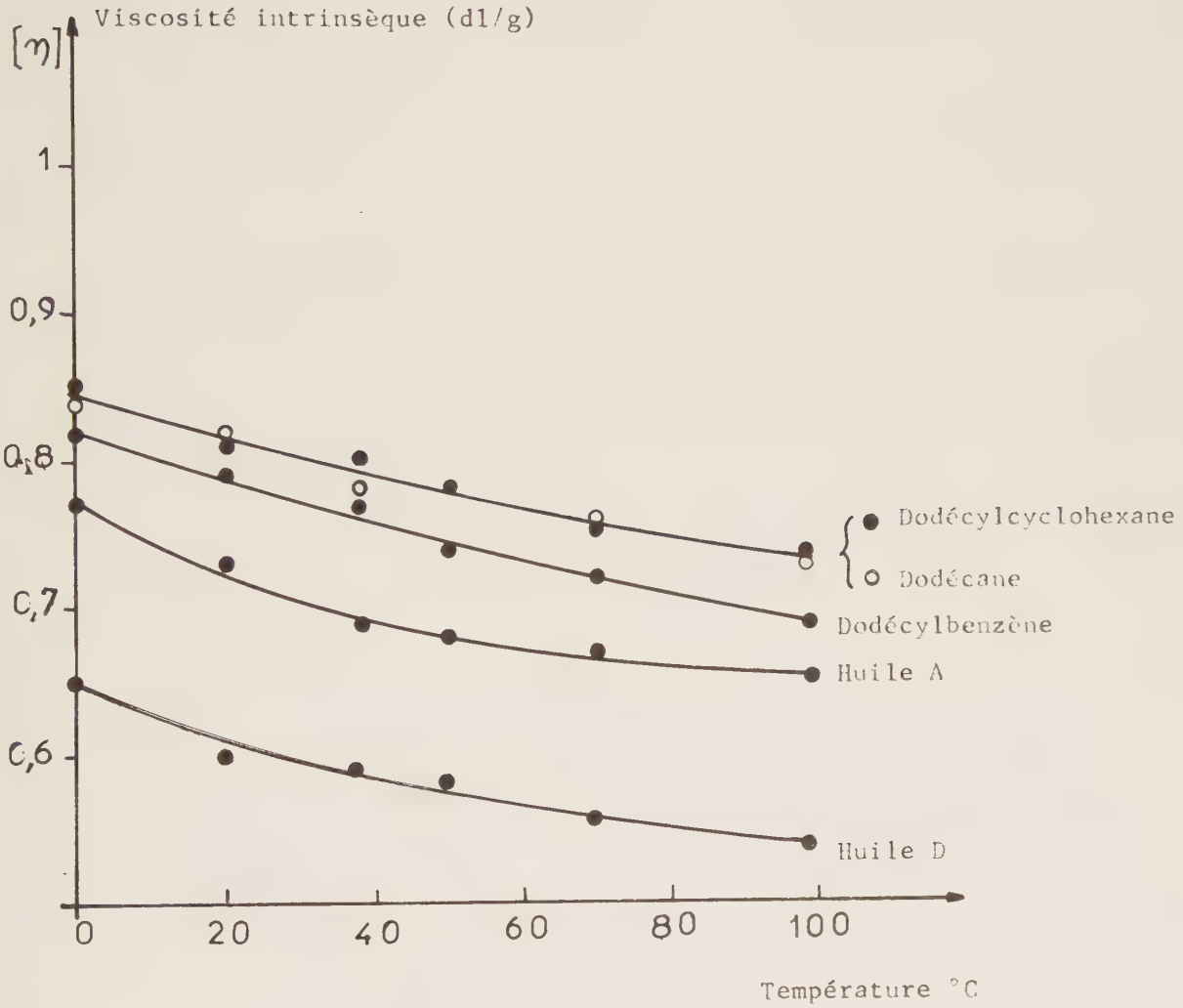


TABLEAU XVI

Viscosités intrinsèques du copolymère éthylène-propylène dans différents solvants

| Solvants | Caractéristiques | 0°C | 20°C | 37,8°C | 50°C | 70°C | 98,9°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dodécane | $[\eta]$ | 0,84 | 0,82 | 0,78 | - | 0,75 | 0,73 |
| Dodécylcyclohexane | $[\eta]$ | 0,85 | 0,81 | 0,80 | 0,77 | 0,75 | 0,73 |
| | k' | - | - | 0,51 | 0,59 | 0,58 | 0,53 |
| | $\alpha$ | - | - | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,09 |
| Dodécylbenzène | $[\eta]$ | 0,82 | 0,79 | 0,77 | 0,74 | 0,72 | 0,69 |
| | k' | 0,67 | 0,66 | - | 0,72 | 0,71 | 0,65 |
| | $\alpha$ | 0,06 | 0,06 | - | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| Huile A raffinée au solvant | $[\eta]$ | 0,77 | 0,73 | 0,69 | 0,68 | 0,67 | 0,65 |
| | k' | 0,51 | 0,52 | 0,56 | - | 0,43 | 0,38 |
| | $\alpha$ | 0,08 | 0,08 | 0,06 | - | 0,11 | 0,13 |
| Huile D raffinée à l'hydrogène | $[\eta]$ | 0,65 | 0,60 | 0,59 | 0,58 | 0,56 | 0,54 |
| | k' | 0,59 | 0,70 | 0,66 | - | 0,64 | 0,62 |
| | $\alpha$ | 0,04 | 0 | 0,01 | - | 0 | 0,01 |

FIG. 20 - Variations des viscosités intrinsèques avec la température pour le copolymère éthylène-propylène



Remarques : Les valeurs de k' varient en général inversement à celles de $[\eta]$ en fonction de la température, et la relation $k' + \beta = \frac{1}{2}$ est assez bien vérifiée.

b) Variation du 2ème coefficient du viriel

Parallèlement à l'étude viscosimétrique, nous avons fait quelques essais en osmométrie et en diffusion de la lumière pour comparer l'évolution du 2ème coefficient du viriel en fonction de la température, avec celle des viscosités intrinsèques.

En effet les interactions solvant-soluté représentées par le 2ème coefficient du viriel varient dans le même sens que la viscosité intrinsèque : $A_2 = 0$ en solvant θ.

Les techniques utilisées, osmométrie et diffusion de la lumière ont été souvent décrites ; aussi ne paraît-il pas nécessaire de les détailler. Nous rappelons seulement le principe de la méthode :

Les mesures osmométriques ont été réalisées à l'aide de l'osmomètre à membrane Mechrolab 502 muni de membranes en cellulose. Nous avons opéré à 30 et à 50°C en milieu dodécane ; ce solvant a été choisi en corrélation avec les études effectuées en viscosimétrie.

La variation de la pression osmotique en fonction de la concentration est donnée par la loi de Van t'Hoff

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{Mn} + A_2 c + \ldots.\right)$$

$\pi$ pression osmotique en cm. de solvant

c concentration en g/ml

T température en °K

R constante des gaz parfaits

L'extrapolation de $\frac{\pi}{c}$ à concentration nulle donne la valeur de $\bar{M}n$.

Dans ce milieu dodécane, la membrane Schleicher et Schuell utilisée a un temps de réponse très long, de l'ordre de trente minutes, ce qui, en principe, conduit à de bons résultats ; le deuxième coefficient du viriel peut être calculé par la formule :

$$A_2 = \frac{1}{RT} \quad \frac{\Delta(\pi/c)}{\Delta c} \quad \text{en cm3.mole.g}^{-2}$$

En exprimant la pression osmotique en centimètres de solvant à 25°C, la concentration c en grammes par cm3 , et en utilisant comme expression de la densité du dodécane :

$$\text{Densité du dodécane} = 0{,}7487 + 7{,}06.\ 10^{-4}\ (T - 20)$$

On obtient pour RT les valeurs de $3{,}46.\ 10^4$ à 30°C

et $3{,}76.\ 10^4$ à 50°C

Nous avons comparé le polyméthacrylate de nonyle au copolymère éthylène-propylène à ces deux températures. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau XVII sur lequel figurent également les masses moléculaires en nombre déterminées en perméation sur gel. La concordance nous paraît satisfaisante compte tenu de l'imprécision de l'étalonnage en G.P.C.

Le coefficient $A_2$ croît entre 30 et 50°C pour le polyméthacrylate et décroît pour le copolymère éthylène-propylène, comme les viscosités intrinsèques.

Les mesures de l'intensité de lumière diffusée par une solution diluée de particules permettent la détermination de la masse et des dimensions moléculaires des particules dissoutes, ainsi que la mesure du 2ème coefficient du viriel $A_2$.

En solution diluée, le benzène étant utilisé comme étalon de diffusion, si les dimensions des particules sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, nous avons la relation :

$$\frac{K.C}{\alpha(I-Io)} = \frac{1}{Mp} + 2\,A_2 c$$

avec $$K = \frac{2\pi^2\ Ib\ n_b^t}{\lambda_o^4\ N_{Av}.R_b^t} \times \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

TABLEAU XVII

Déterminations d'Osmométrie

| Polymère | $\bar{M}n$ (GPC) | 30°C | | 50°C | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\bar{M}n$ | $10^4.A_2$ | $\bar{M}n$ | $10^4.A_2$ |
| Polyméthacrylate de nonyle | 170.000 | 162.000 | 1,77 | 179.000 | 3,35 |
| Copolymère ethylène-propylène | 35.000 | 43.000 | 7,1 | 41.800 | 5,9 |

TABLEAU XVIII

Détermination de Diffusion de la lumière

| Polymère | $\bar{M}p$ (GPC) | $\bar{M}p$ |
|---|---|---|
| Polyméthacrylate de nonyle | 320 .000 | 310.000 |
| Polyméthacrylate de décyle | 588.000 | 515.000 |
| Polyméthacrylate de dodécyle | 240.000 | 320.000 |
| Copolymère éthylène-propylène | 94.000 | 130.000 |

$\alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$ où $\theta$ est l'angle d'observation

I intensité de la solution

$I_o$ intensité du solvant

$\overline{M}_p$ masse moléculaire en poids

c concentration de la solution en g/ml

$I_b$ intensité du benzène diffusée (à 90° : $I_b = 100$)

$n_b^t$ et $R_b^t$ sont respectivement l'indice de réfraction et le facteur de Rayleigh du benzène

$\lambda_o$ longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée $\lambda_o = 5460$ Å

$N_{Av}$ nombre d'Avogadro

$\frac{dn}{dc}$ incrément de l'indice de réfraction de la solution, ou la pente de la droite obtenue en portant l'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration. Pour le solvant utilisé, le dodécane, il n'a pas été observé de variation notable de $\frac{dn}{dc}$ pour les polyméthacrylates d'octyle, de décyle et de lauryle.

$$\text{A } 22°C, \left(\frac{dn}{dc}\right) = 0{,}05$$

cette valeur peut évoluer avec la température, mais avec le réfractomètre différentiel Brice-Phoenix il est difficile de mesurer avec précision la variation de $\frac{dn}{dc}$ avec la température.

Les déterminations ont porté sur les polyméthacrylates de nonyle, décyle et dodécyle, ainsi que sur le copolymère éthylène-propylène.

Il n'a pas été observé de dissymétrie angulaire de l'intensité diffusée par les solutions de polyméthacrylates ; (le facteur de dissymétrie Z est donné par la formule $Z = \frac{I(45) - Io(45)}{I_{(135)} - I_{o(135)}}$).

Il s'en suit que le rayon de giration moyen de ces molécules n'est pas mesurable dans le solvant utilisé. Par contre dans le cas du copolymère oléfinique les dimensions sont mesurables.

Sur le Tableau XVIII sont portées les masses moléculaires obtenues par diffusion de lumière et par G.P.C.; nous constatons une moins bonne concordance entre ces deux méthodes qu'entre l'osmométrie et le G.P.C. Cet écart peut s'expliquer par le fait qu'en milieu dodécane, la valeur $\frac{dn}{dc}$ est trop faible pour que le résultat soit dans les limites de précision de la méthode (± 5 %). Il s'en suit également une erreur en valeur absolue sur la détermination du deuxième coefficient du viriel. Les résultats de ces déterminations sont présentés sur la Figure 21. Bien qu'ils soient assez fragmentaires, et que la précision sur $A_2$ soit estimée à $\pm 0{,}2.10^{-4}$, ils permettent de confirmer les résultats de viscosités intrinsèques observées dans le dodécane. On constate que pour le polyméthacrylate de lauryle, $A_2$ atteint un palier aux environs de 40°C, et pour le polyméthacrylate de nonyle, $A_2$ croît au moins jusqu'à 70°C. Le polyméthacrylate de décyle a un comportement intermédiaire entre les deux précédents.

Pour le copolymère éthylène-propylène, nous avons pu déterminer non seulement le deuxième coefficient du viriel, mais aussi le rayon de giration des macromolécules. En effet la dissymétrie angulaire de ce copolymère est beaucoup plus élevée que celle des polyméthacrylates étudiés de masse sensiblement supérieure. A 10°C, nous avons trouvé $A_2 = 12{,}8.10^{-4}$ ml.mole.$g^{-2}$ et $\bar{\rho}_z = 620$ Å ; à 44°C, nous constatons une diminution des deux paramètres : $A_2 = 8.10^{-4}$ ml.mole.$g^{-2}$ et $\bar{\rho}_z = 480$ Å, ce qui corrobore les résultats de viscosité intrinsèque. $\bar{\rho}_z$ est le rayon de giration qui correspond à la masse $\bar{M}z$

## Discussion

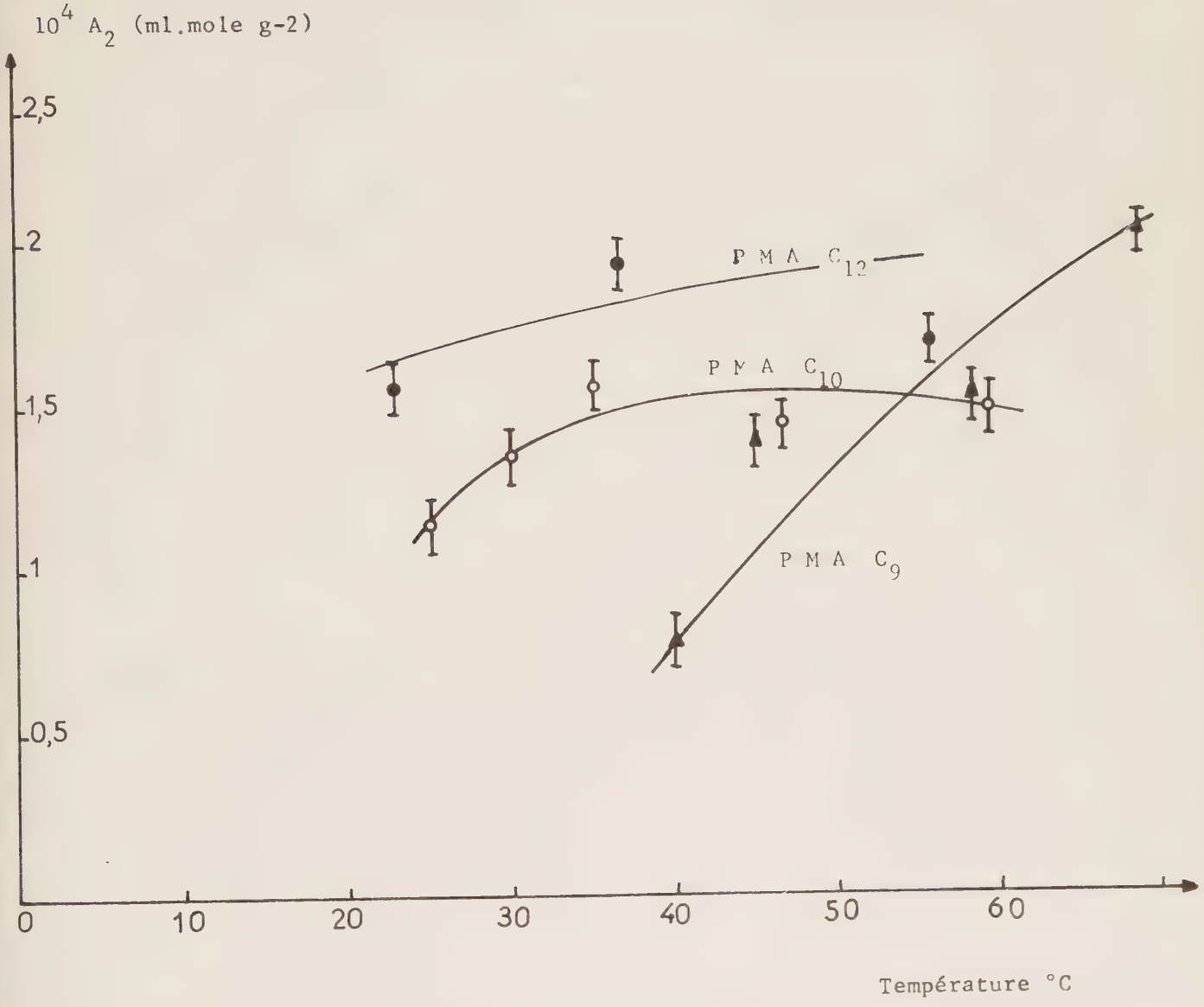
Considérons d'abord l'ensemble des résultats de viscosités intrinsèques indépendamment de la température

Les valeurs de l'ordre de 0,3 dl/g trouvées avec les polyméthacrylates sont du même ordre que celles qui ont été calculées sur le Tableau XII à partir des données de KURATA et STOCKMAYER (63). $[\eta]$ est d'autant plus grand que la qualité thermodynamique du solvant est meilleure, ce qui correspond à l'augmentation du coefficient "a" de la loi de Mark-Houwinck, et les différences sont plus marquées avec le polyméthacrylate de nonyle dont l'affinité est moindre pour les solvants hydrocarbonés.

La qualité thermodynamique de ces solvants apparaît très supérieure pour le copolymère éthylène-propylène que pour les polyméthacrylates.

Les différences trouvées sur les viscosités réduites des polyméthacrylates entre les huiles raffinées par solvants et les huiles raffinées par l'hydrogène sont aussi très marquées en viscosités intrinsèques.

FIG. 21 - Variation du 2ème coefficient du viriel avec la température pour quelques polyméthacrylates dans de dodécane



Il est surprenant de constater que dans le dodécane dont la structure correspond davantage à la tendance de l'huile hydrogénée, les viscosités intrinsèques soient relativement si élevées ; et dans les trois solvants dont les structures représentent les principales familles chimiques présentes dans les huiles minérales, les viscosités intrinsèques sont aussi plus élevées que dans l'huile raffinée par solvant. Sans doute est-il difficile de relier les propriétés de solvants bien définis chimiquement à des milieux de structure aussi complexe que les huiles minérales. En fait dans l'expression de Flory :

$$[\eta] = K_\theta \; M^{1/2} \; \alpha^3$$

$K_\theta$ et $\alpha$ varient même pour des solvants de nature très proche: il est connu en effet que $K_\theta$ peut varier en fonction du solvant pour un même polymère polaire (68). La valeur de $\alpha$ varie aussi avec le volume molaire du solvant d'après les expressions de Flory citées précédemment

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 \; Cm \; (\frac{1}{2} - \chi) \; M^{1/2}$$

$$\text{avec } Cm = 1{,}4.10^{-24} \; (\frac{\bar{V}^2}{V_1}) \; \frac{\Phi}{K_\theta}$$

où $V_1$ est le volume molaire du solvant à la température T.

Quant à la variation de la viscosité intrinsèque avec la température, l'allure générale des courbes obtenues avec les polyméthacrylates s'explique en partie par la théorie de Flory qui prévoit l'accroissement avec la température des interactions solvant-soluté, du paramètre $\alpha$, donc de la viscosité intrinsèque et du deuxième coefficient du viriel ; mais elle s'explique plus complètement par la théorie de Prigogine développée au début de ce chapitre, qui prévoit non seulement l'accroissement de la viscosité intrinsèque avec la température, mais aussi le passage par un maximum et la diminution de la viscosité intrinsèque liée à l'existence d'un second point $\theta$ à haute température. En milieu solvants légers, la viscosité intrinsèque atteint sa valeur maximale en-deça de 100°C, et en milieu huile, au-delà de 100°C.

Par contre, pour le copolymère statistique éthylène-propylène, la viscosité intrinsèque est maximale à basse température en raison de la qualité solvante des milieux hydrocarbonés pour ce polymère.

Il serait intéressant de déterminer si le deuxième point θ prévu par Delmas et Patterson est susceptible d'être obtenu avec certains polymères dans les huiles utilisées pour les moteurs, aux températures élevées supérieures à 200°C qui peuvent être atteintes dans la zone de segmentation notamment.

Mais les théories précédentes n'expliquent pas l'évolution des viscosités intrinsèques, observée à basse température entre 0 et 37,8°C pour les polyméthacrylates dans le dodécylbenzène. Il faut signaler qu'il a été déjà observé des changements de pente dans les courbes de viscosité intrinsèque en fonction de la température d'après certaines publications: DONDOS (78 et 79) a mis récemment en évidence ce qu'il appelle des transitions conformationnelles qui se caractérisent par une brusque diminution de la viscosité intrinsèque au cours de l'expansion de la molécule à une température donnée. Il observe ces phénomènes avec le poly-para-bromo-styrène dans le benzène et avec un copolymère triséquencé : polyméthacrylate-polystyrène-polyméthacrylate dans plusieurs solvants. Il explique la transition conformationnelle du para-bromo-styrène par la destruction sous l'influence de la température, des forces intramoléculaires qui stabilisent les séquences ordonnées le long de la chaîne ; celle-ci adopte alors une conformation statistique plus flexible. Dans le cas du copolymère triséquencé, l'incompatibilité entre les séquences de nature différente lui confère une structure ségrégée ; lorsque la température augmente, les répulsions entre motifs diminuent, de sorte qu'il se produit une interpénétration des séquences de nature différente, diminution de volume de la molécule et baisse de la viscosité ; lorsque la température augmente encore la structure devient de plus en plus statistique, le nombre d'hétérocontacts croît au sein de la molécule et la viscosité augmente à nouveau.

Les résultats obtenus dans le cas des polyméthacrylates dans le dodécylbenzène sont différents de ceux qu'a observés Dondos car, dans nos essais l'allure des courbes dépend du solvant ; néanmoins pour expliquer ces courbes, l'on peut tenir compte de l'effet des forces intramoléculaires évoquées par Dondos. Ces forces intramoléculaires, pouvant être dues à l'incompatibilité entre les groupements esters et les groupements hydrocarbonés des longues chaînes latérales paraffiniques du polyméthacrylate, se superposent à l'effet de l'intéraction entre les molécules de polymère et de solvant.

Lorsque la température augmente, il se produit :

- d'une part une diminution de l'énergie de contact entre polymère et solvant qui se traduit par une expansion de la chaîne

- d'autre part un affaiblissement des forces de répulsion intramoléculaires qui se traduit au contraire par une contraction des macromolécules.

Jusqu'à une certaine température, ce dernier effet l'emporterait, ce qui expliquerait la diminution initiale de la viscosité intrinsèque. Lorsque la température continue de croître, la configuration devient de plus en plus statistique, ce qui diminue l'effet des forces intramoléculaires par rapport à l'effet d'interaction moléculaire ; il se produit alors une expansion des chaînes et une augmentation de la viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque passe ensuite par un maximum comme dans les autres solvants purs vers 50 ou 70°C, puis diminue en tendant vers le second point $\theta$, par diminution de la qualité du solvant.

Il serait intéressant d'examiner dans les mêmes conditions le comportement d'un copolymère dans le même solvant, mais il est vraisemblable que du point de vue de l'emploi des polyméthacrylates comme additifs, ce phénomène ne se produise pas dans des solvants aussi complexes qu'une huile minérale ; par contre il serait intéressant de poursuivre cette étude dans le cadre de la mise au point d'huiles de synthèse de forte polarité telles que les esters, épaissis par des polyméthacrylates.

# CONCLUSION

Au terme de ce travail, nous allons essayer de faire ressortir les principales relations propriétés-structures que nous nous sommes efforcés de mettre en évidence.

En premier lieu nous avons montré que la compatibilité des copolymères méthacryliques est fonction du nombre moyen d'atomes de carbone des chaînes alcoyles portées par les groupement esters latéraux, et de la répartition entre les chaînes substituées de différentes longueurs : en particulier dans les huiles minérales nouvelles de haut indice de viscosité et de tendance très paraffinique obtenues par hydrogénation, la compatibilité est satisfaisante lorsque le nombre moyen d'atomes de carbone par chaîne latérale est supérieur à 10 à condition que la proportion des chaînes latérales de longueur égale ou inférieure à celle du butyle ne dépasse pas environ 30 %.

La rupture des chaînes des polyméthacrylates sous des vitesses de déformation élevées, dépend principalement de la masse moléculaire et de la polymolécularité. A masse moléculaire égale les polyméthacrylates apparaissent plus stables que les copolymères d'oléfines, tandis qu'à longueur de chaîne principale égale, les polyméthacrylates sont moins stables que les polyoléfines.

Nous avons étudié les forces normales au sens de l'écoulement dues à l'effet Weissenberg. Alors que la théorie prévoit que celles-ci varient comme le carré de la vitesse de déformation, nous avons observé une variation correspondant à une puissance généralement inférieure à 2, soit en moyenne de 1,5 jusqu'aux vitesses de déformation relativement peu élevées de $10^3$ $sec^{-1}$. Ces forces normales augmentent avec la concentration du polymère, sa masse moléculaire et la viscosité de l'huile.

Nous avons également constaté avec certains polymères qu'à partir d'une certaine vitesse de déformation située entre $10^2$ et $10^3$ $sec^{-1}$, la force normale augmentait brutalement tandis que la force tangentielle augmentait également mais beaucoup plus progressivement.

La stabilité thermique des polyméthacrylates nous est apparue par thermogravimétrie en atmosphère d'azote, fonction de la masse moléculaire mais indépendante de la longueur des chaînes latérales : les polymères de synthèse anionique, par leur plus grande pureté et leur plus faible polymolécularité paraissent plus stables que les polymères de synthèse radicalaire.

La plus grande partie de notre travail a porté sur le comportement viscosimétrique des solutions de polyméthacrylates dans les huiles,

La viscosité du polymère en solution décroît lorsque la structure de l'huile est plus paraffinique ; ceci nous semble lié aux différences de flexibilité des chaînes macromoléculaires, une bonne flexibilité devant entraîner des dimensions moléculaires supérieures.

Ce qui paraît plus important pour l'efficacité pratique des polymères dans les huiles, est leur comportement en fonction de la température. Nous avons observé que l'expansion des chaînes lorsque la température augmente dépend de la masse moléculaire et aussi de la longueur des chaînes latérales : pour le même type de polymère, le coefficient d'expansion croît avec la masse moléculaire, à masse moléculaire égale, les chaînes latérales de faible longueur sont défavorables au pouvoir épaississant et ceci davantage à basse qu'à haute température de sorte qu'elles confèrent au polymère une plus grande sélectivité. Cependant pour tous les polyméthacrylates, cette expansion des chaînes avec la température passe par un maximum qui n'apparaît qu'au delà de 100°C dans l'huile, lorsque les groupement esters sont de longueur différente, mais que nous avons mis en évidence entre 50 et 100°C avec des homopolymères dans des solvants de polarités différentes.

La diminution des dimensions des molécules corrobore les récents développements de la théorie de Prigogine qui prévoit et explique la présence d'un second point θ à haute température. Cette théorie est également illustrée par le comportement des copolymères oléfiniques amorphes pour lesquels il n'est pas observé d'augmentation du pouvoir épaississant avec la température dans l'huile minérale, puisque celle-ci constitue un bon solvant pour ce type de polymère ; dans ce cas la pelote statistique se contracte lorsque la température augmente.

Bien que l'ensemble de ces résultats ne soit pas exhaustif il s'en dégage un certain nombre de lois qui établies à l'aide des polyméthacrylates, pourront servir de base à l'élaboration d'autres polymères additifs de viscosité.

Il semble que le meilleur compromis entre les différentes propriétés requises d'un additif de viscosité pour huiles minérales puisse être réalisé sous forme d'un copolymère amorphe constitué d'un ou plusieurs monomères à squelette hydrocarboné peu encombré et d'un comonomère à caractère polaire en proportion apte à lui donner une bonne sélectivité.

=====ooo0ooo=====

# B I B L I O G R A P H I E


1 - DEAN (E.W.) DAVIS (G.H.B.)
Chem. and Met. Eng. 36, 618, 1929

2 - VAN HORNE (W.L.)
I.E.C 41, 5, 952-959, - 1949

3 - BURKE (R.L.)
The Oil and Gas Journal - 90-92, Sept. 1963

4 - GHANNAM (F.E.) - FOTER(R.I.)
SAE Preprint 891 B, San Francisco 1964

5 - BAME (J.L.) - COON (J.J.)
SAE Preprint 670956, Pittsburg 1967

6 - HOLLINGHURST (R.) - SINGLETON (A.)
J. of Petrol. 55, 544 - 1969

7 - CHINAI (S.N.) - VALLES (R.J.)
J. of Polymer Science, 39, 363-368 - 1959

8 - CHINAI (S.N.) - GUZZI (R.A.)
J. of Polymer Science, 41, 475-485 - 1959

9 - KUWAHARA (N.)
J. of Polymer Science, Part A, 1, 2395-2406 - 1963

10 - MOTTUS (E.H.) - FIELDS (J.E.)
A.C.S. Petrol. Chem., Atlantic City, B 29-B 36 - 1962

11 - EVANS (H.C.) - YOUNG (D.W.)
I.E.C , 39, 12, 1676-1681 - 1947

12 - KOCH (E.)
Erdöl und Kohle, 8, 11, 793-6 - 1955

13 - HOROWITZ (H H )
A.C.S. Petrol. Div.; Atlantic City, Sept. 1956

14 - KLAUS (E.E.) - JOLIE (R.M.) - FENSKE (M.R.)
ASME, Paper 58 - A - 294 - 1959

15 - CHERVOVA (L.V.) - VELIKOVSKIJ (D.S.)
Neft'i gaz, 4, 85-92 - 1959

16 - KLAUSS (E.E.) FENSKE (M.R.)
Lubrication Engineering, 101-108 - 1955

17 - KICHKIN (G.I.) - KLIMOV (K.I.)
Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel - 8, 49-53 - 1966

18 - KICHKIN (G.I.) - ZASKAL'KO (P.P.)
Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel - 12, 39-42 - 1967

19 - JOHNSON (R.H.) - WRIGHT (W.A.)
SAE Paper 680072 Detroit 1968

20 - DIPERNA (C.J.) - LAW (D.A.) - LOWTHER (H.V.)
SAE Paper 680413, Detroit 1968

21 - CRAIL (I.R.H.) - HATTERSLEY (P.J.)
SAE Paper 710840, St-Louis 1971

22 - KLAUS (E.E.) - TEWKSBURY (E.J.) - JOLIE (R.M.) - LLOYD (W.A.)
MANNING (R.E.)
ASTM Special Techn. Pub. N° 383, 1964

23 - LE MAR (R.) - BOOTZIN (D.)
ASTM Special Techn. Pub. n° 382, 1964

24 - PEARCE (A.F.)
SAE Paper 680069, Detroit 1968

25 - PREUSS (A.F.) - STAMBAUGH (R.L.) - RADTKE (H.H.)
SAE Paper 680070, Detroit 1968

26 - SELBY (T.W.)
ASTM Special Techn. Pub. N° 382 - 1964

27 - LINDHE (C.)
Anal. Chem. 41, 11, 1463-1464 - 1969

28 - RUMPF (K.K.)
Erdöl und Kohle - Erdgaz-Petrochemie, 11, 736-741 - 1970

29 - FOSTER (T.D.) - MUELLER (E.R.)
ASTM Special Techn. Pub. n° 382 - 1964

30 - VICK (G.K.) - GOODSON (R.M.)
ASTM Special Techn. Pub. n° 382 - 1964

31 - SHARAPOV (V.I.)
Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel, 6, 53-55, 1965

32 - PETERLIN (A.)
J. of Lubr. Techn. Trans. of the ASME, 90 F, 3, 571-579 - 1968

33 - DENIS (J.) - LEVRAGUE (J.C.) - PARC (G.)
Revue de l'Inst. Franc. du Petr., XXIV, 10, 1225-1250, 1969

34 - JELLINEK (H.H.G.)
Special Techn. Pub. n° 382 - 1964

35 - GRASSIE (N.)
Chemistry of high polymer degradation process.
London Butterw. Scient. Pub. 1956 (pages 9 et 75)

36 - JONES (C.E.R.) - MOYLES (A.F.) - REYNOLDS (G.E.J.)
Thermal Degradation of Polymers - London Society Chemical Industry 1961 (p. 132-145)

37 - SAVAGE (M.W.) - BOWMAN (L.O.)
SAE Trans., 65, 635-640 - 1957

38 - HOROWITZ (H.H.) - STEIDLER (F.E.)
ASLE Trans., 3, 124-132 - 1960

39 - OKRENT (E.H.)
ASLE Trans., 4, 97-108 - 1961

40 - JAHAN (C.)
AFTP - 797-815 - 1963

41 - BARTZ (W.J.) - SCHULTZE (G.R.)
Konstruktion und Fertigung VDI-Z, 111, 23, 1677-1682 - 1969

42 - NEUDÖRFL (P.) - JOST (H.) - SCHÖDEL (U.)
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 11, 175-187 - 1970

43 - AYEL (J.) - SCHILLING (A.)
Automobile Engine Lubrication, p. 7-31, Scient.Pub.(G.B.) Ltd 1972

44 - OKRENT (E.H.)
ASLE Trans. 4, 257-262 - 1961

45 - OKRENT (E.H.)
ASLE Trans. 7, 147-152 - 1964

46 - DANNHAUSER (W.) - CHILD (W.C.) - FERRY (J.D.)
J. of Colloid Science, 13, 103-113 - 1958

47 - FORSTER (E.O.)
ASLE Preprint 60 AM 5 B-3 Cincinnati 1960

48 - APPELDORN (J.K.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME, 90, F, 3, 526-530 - 1968

49 - METZNER (A.B.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME 90, F, 3, 531-539 - 1968

50 - PHILIPPOFF (W.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME 90, F, 3, 543-548 - 1968

51 - SMITH (F.W.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME 90, F, 3, 549-554 - 1968

52 - TANNER (R.I.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME 90, F, 3, 555-560 - 1968

53 - BERND (L.H.)
J. Lubr. Techn. Trans. ASME 90, F, 3, 561-570 - 1968

54 - RUEHRWEIN (R.A.)
3e Congrès Mondial du Petrole, Sect. VII, S 423, Leiden 1951

55 - WARD (A.F.H.) - LORD (P.)
2e Congrès de Rhéologie - Butterworth Scientific Publication 1953

56 - BISMUTH (W.) - CHEZEAUX (M.)
Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, N° 6, Tome I
p. 315-328 - 1968

57 - WOOD (G.P.)
J. of Inst. of Petr., 55, 544, 194-204 - 1969

58 - JENKINS
J. of the Institute of Petroleum, 51, 493, 1-15 - 1965

59 - SUGIURA (K.) - TAGO (S.) - KONDO (O.) - SEKINO (Y.)
Sekiyu Gakkai Shi, 13, 5, 363-367 - 1970

60 - AILHAUD (H.)
Thèse Université de Strasbourg, France, 1970

61 - CHAMPETIER(G.) - FONTANILLE (M.) - SIGWALT (P.)
C.R. Acad. des Sciences, 3653-3655 - 1960

62 - NORMANT (H.) - ANGELO (B.)
Bull. Soc. Chim. France, 354 - 1960

63 - KURATA (H.) - STOCKMAYER (W.H.)
Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 196 - 1963

64 - BALKE (S.T.) - HAMIELEC (A.E.)
6ème Seminaire International de G.P.C. Miami 1968

65 - GOODE (W.E.), OWENS (F.H.), MYERS (W.L.)
J. Polymer Science XLVII, 75-89 (1960)

66 - ANGULO (J.) - GASCA (M.) - MARTINEZ-CORDON (J.L.) - BILLON (A.)
LAVERGNE (J.C.) - PARC (G.) .
Nat. Petrol. Refiners ASS. Am. Meeting, San Antonio, Texas
Paper AM 69-22 - 1969

67 - VAN NES (K.) - VAN WESTEN (H.A.)
Aspects of the constitution of mineral oils, p. 318 à 347
Ed. Elsevier - 1951

68 - MOORE (W.R.)
Progress in Polymer Science, Vol. I p. 3-46, Ed. Jenkins (A.D.)
Pergamon Press - 1967

69 - HUGGINS (M.L.)
J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716 - 1942

70 - KRAEMER (E.O.)
Ind. Eng. Chem., 30, 1200, - 1938

71 - MARTIN (A.F.)
A.C.S. Meeting, Tennesse - 1942

72 - FLORY (P.J.)
Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. Ch. 12 - 1953

73 - DELMAS (G.) - PATTERSON (D.)
Polymer, 7, 513-524 - 1966

74 - BAKAUOVA (Z.H.) - BEKTUROV (E.A.) - BEREZA (S.V.)
J. Polymer Science part C n° 39, 159-167 - 1972

75 - DELMAS (G.) - PATTERSON (D.)
Macromolécules, 2, 6, 672-677 - 1969

76 - PRIGOGINE (I.)
The Molecular Theory of Solutions Chap. 16 et 17, North Holland, Amsterdam, 1957

77 - PRIGOGINE (I.) - TRAPPENIERS (N.) - MATHOT (V.)
Discussions Faraday Soc., 15, 93 - 1953

78 - KARAYANNIDIS (P.) - DONDOS (A.)
Die Makromol. Chemie, 147, 135-147 - 1970

79 - DONDOS (A.)
Die Makromol. Chemie, 147, 123-134 - 1970

80 - RAM (A.) - KADIM (A.) -
J. of applied Polymer Science, 14, 2145-2156, 1970.

----oooo0oooo----

Vu et Approuvé

PARIS, le . 26 Juin 1973. .

Le Président

de l'Université de PARIS VI